



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**LARISSA GRANJEIRO LUCENA**

**APLICAÇÃO DE RESÍDUO SIDERÚRGICO COMO ADSORVENTE DE BAIXO  
CUSTO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

**FORTALEZA**

**2021**

**LARISSA GRANJEIRO LUCENA**

**APLICAÇÃO DE RESÍDUO SIDERÚRGICO COMO ADSORVENTE DE BAIXO  
CUSTO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientadoras:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisângela Maria Rodrigues Rocha.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carla Bastos Vidal.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- L968a Lucena, Larissa Granjeiro.  
Aplicação de resíduo siderúrgico como adsorvente de baixo custo no tratamento de efluente têxtil /  
Larissa Granjeiro Lucena. – 2021.  
188 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2021.  
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.  
Coorientação: Profa. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha e Carla Bastos Vidal.
1. Lama de Alto-Forno. 2. Tratamento de efluentes da indústria têxtil. 3. Adsorção. 4. Metodologia de  
superfície resposta. 5. Mecanismos de reação. I. Título.

CDD 628

---

LARISSA GRANJEIRO LUCENA

APLICAÇÃO DE RESÍDUO SIDERÚRGICO COMO ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO  
NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Elisângela Maria Rodrigues Rocha (Coorientadora)  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Carla Bastos Vidal (Coorientadora)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Marisete Dantas de Aquino  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Camila Costa de Amorim Amaral  
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

---

Prof. Dr. Othon Souto Campos  
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

A Deus.

Aos meus pais, Kátia e Marco.

Ao meu esposo, Ismael.

A todos os anjos que Deus me concedeu nessa caminhada.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, Pai Amado, inteligência suprema e eterno amor; e ao Mestre Jesus, modelo e guia, irmão querido e amoroso. Aos espíritos amigos, que me inspiraram e motivaram.

A toda minha família, em especial à minha mãe, meu pai, Gabi, Ramon e ao meu marido, Ismael, pela companhia, colaboração e afeto.

À Universidade Federal do Ceará, por todas as oportunidades de crescimento intelectual e moral. Minha eterna gratidão a essa instituição, que foi, é e será o meu lar por muitos anos. Especialmente ao POSDEHA (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil), incluindo o corpo técnico, docente e discente, pela oportunidade de ter participado desse curso de excelência.

Ao CNPq, pela bolsa de auxílio e oportunidade de desenvolvimento da pesquisa.

Aos professores participantes da banca examinadora, pelas valiosas colaborações e sugestões. Ao professor Ronaldo Ferreira do Nascimento, por todos os ensinamentos, paciência, suporte e por toda a infraestrutura que me propiciou. Às professoras Elisângela Rocha e Carla Bastos, minhas coorientadoras, por todo apoio, ensinamentos e amizade. Às professoras Camila Amorim e Marisete Dantas, pelo exemplo que tanto me inspira. Aos professores Othon Campos e Francisco Belmino Romero, pelo exemplo, ensinamentos, orientações e direcionamentos.

Aos colegas do Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA), do Laboratório de Análise de Água (LANAGUA) e do Laboratório de Análises de Traços (LAT), pelo trabalho em equipe, pela amizade e aprendizado mútuo.

Aos Laboratórios da UFC: Saneamento, Raios-X, Central Analítica, Grupo de Eletroquímica e Corrosão, Materiais Avançados, Pesquisa em Adsorção e Captura de CO<sub>2</sub>; e aos Laboratórios do IFCE: Materiais e de Inspeção e Análise de Falhas, pelo auxílio nas análises físico-químicas da tese.

Às indústrias que me forneceram as amostras de efluente e dos resíduos, sem as quais não seria possível o desenvolvimento dos experimentos.

A todos os professores e evangelizadores que passaram pelo meu caminho e que de alguma forma contribuíram para minha formação intelecto-moral. Aos colegas da turma de graduação e da pós-graduação, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

À cidade de Fortaleza, por ter sido uma verdadeira fortaleza para mim no período de doutorado.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram com essa pesquisa e com o meu crescimento moral e intelectual.

“... Temos de reconhecer no engenheiro abnegado um obreiro do progresso e da fraternidade.

Essa a razão pela qual as grandes obras da engenharia, em sua feição beneficiária, apesar de materiais, possuem elevada significação pela extensão de sua utilidade ao espírito coletivo.”

*Emmanuel*

## RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi avaliar a aplicabilidade de resíduo siderúrgico como adsorvente no tratamento de efluentes têxteis. Primeiramente, investigou-se oito resíduos, que compreenderam pós, lama e carepa provenientes de diversas etapas do processo siderúrgico, e constatou-se que a lama de Alto-Forno (LAF) apresentou os melhores resultados no tratamento do efluente têxtil, em termos de remoção de matéria orgânica (COT) e cor. Depois, otimizou-se o processo e foram estudados os seguintes parâmetros para as condições otimizadas de reação: tempo de contato; mecanismos de reação; desempenho do tratamento proposto, incluindo atendimento à legislação ambiental, biodegradabilidade, concentração de metais e fitotoxicidade; e reúso e regeneração do resíduo. Aplicou-se planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central Rotacional associado à Metodologia de Superfície de Resposta para otimizar duas variáveis operacionais: concentração de adsorvente e pH inicial de reação, a fim de maximizar as remoções de matéria orgânica e cor. Conforme validação experimental e Análise de Variância (ANOVA), os modelos foram estatisticamente significativos. Mediante sobreposição das curvas de contorno, pôde-se definir as interações entre as variáveis nas respostas e estabelecer faixas ótimas operacionais: 267,09 a 341,42 g L<sup>-1</sup> (concentração de adsorvente), e 8,09 a 10,91 (pH). Entretanto constatou-se estreita interação entre estas variáveis, cujos valores devem ser definidos com base no gráfico da região ótima para atingir remoções de COT > 80 % e cor > 90 %. O tempo para o sistema alcançar o equilíbrio foi de 48 h. Estimou-se um aumento de 2,2 % na massa do resíduo, possivelmente devido à transferência de massa de determinados componentes provenientes do efluente. A caracterização do resíduo após tratamento não revelou mudança substancial na sua composição química. Em relação aos mecanismos de interação adsorvente-adsorvato, os cálculos computacionais apontaram que a tendência é de doação dos elétrons da superfície do resíduo para a molécula de leucoíndigo blue, e que a interação eletrostática do corante com os grupos positivos e negativos da superfície do adsorvente em pH 8,5 é um provável mecanismo que permite remoção dessa molécula da solução aquosa. Com base na espectrofotometria UV-Vis e voltametria cíclica, não foi identificada a presença de subprodutos de reação no efluente tratado. Os modelos cinéticos indicaram que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante da velocidade de adsorção; e a isoterma apresentou melhor ajuste ao modelo de Freundlich. Os parâmetros do efluente tratado que se enquadraram aos padrões de lançamento foram: pH, nitrogênio amoniacal, DBO<sub>5</sub>, DQO, ferro, cobre, níquel, manganês, chumbo, zinco e cádmio, enquanto fluoreto e sulfato não se enquadraram, o que exige um pós-tratamento. Verificou-se

que o tratamento empregado foi capaz de aumentar a biodegradabilidade e reduzir a fitotoxicidade do efluente. Há possibilidade de reúso do material: 6 ciclos possibilitaram remoções de 64,34 % (COT) e de 77,38 % (cor). A regeneração térmica do resíduo não foi propícia para elevação das remoções de matéria orgânica e cor; entretanto verificou-se aplicabilidade na dessorção de eluentes como etanol e acetona. Portanto, a utilização da LAF como adsorvente de baixo custo proporcionou benefícios ambientais e demonstrou ser uma tecnologia inovadora e eficiente no tratamento de efluentes.

**Palavras-chave:** Lama de Alto-Forno. Tratamento de efluentes da indústria têxtil. Adsorção. Metodologia de superfície resposta. Mecanismos de reação.

## ABSTRACT

The objective of this research was to evaluate the applicability of a steelmaking waste as adsorbent in the treatment of textile effluents. First, eight types of wastes were investigated, which comprised dusts, sludge and slag coming from the diverse stages of the steelmaking process, and it was found that treating textile effluents with the Blast Furnace Sludge (BFS) reached the best results in terms of removing their organic matter (TOC) and color. Then, this process was optimized, and the following parameters were studied for the optimized reaction conditions: contact time; reaction mechanisms; performance of the proposed treatment, considering compliance with environmental legislation for textile wastewater discharge, biodegradability, metal concentration and phytotoxicity; and waste reuse and regeneration. Factorial design of Central Composite Design associated with the Response Surface Methodology were applied to optimize two operational variables: adsorbent concentration and initial reaction pH, to maximize organic matter and color removals. According to the experimental validation and the Analysis of Variance (ANOVA), all response models were statistically significant. By overlaying the contour plots, it was possible to evaluate joint interactions of pair variables on the responses and establish their optimum operational ranges: 267.09 to 341.42 g L<sup>-1</sup> (adsorbent concentration), and 8.09 to 10.91 (pH). However, close interactions were found between these variables, and their values must be defined based on the optimal region graph to achieve removals of TOC > 80 % and color > 90 %. The time for the system to reach equilibrium, constant solute concentration in the liquid phase, was 48 hours. An increase of 2.2 % in the mass of the residue was estimated, possibly due to the mass transfer of certain components of the effluent to the waste surface. Characterization of the residue after treatment revealed no substantial changes in its chemical composition. Regarding the adsorbent-adsorbate interaction mechanisms, the computational calculations showed that the tendency is to donate electrons from the surface of the residue to the molecule of leucoindigo blue, and that the electrostatic interaction of the dye with the positive and negative groups of the surface of the adsorbent at pH 8.5 is a probable mechanism that allows removal of that molecule from the aqueous solution. Based on UV-Vis spectrophotometry and cyclic voltammetry, the presence of reaction by-products was not identified in the treated textile effluent. The kinetic models indicated that the intraparticle diffusion is not the limiting step of the adsorption speed; and the isotherm showed a better fit to the Freundlich model. The parameters that met the discharge standards were pH, ammoniacal nitrogen, BOD<sub>5</sub>, COD, iron, copper, nickel, manganese, lead, zinc and cadmium, while fluoride and sulfate parameters did

not meet the standards requiring post-treatment. It was found that the treatment employed was able to increase biodegradability and to reduce phytotoxicity of the effluent. It is possible to reuse the BFS material: 6 cycles enabled removals of 64.34 % (TOC) and 77.38 % (color). Thermal regeneration of the material, under the performed conditions, did not increase the removal of organic matter and color; however, eluents such as ethanol and acetone were applicable in the desorption process. Thus, the use of BFS as a low-cost adsorbent provided environmental benefits and proved to be an innovative and efficient technology in wastewater treatment.

**Keywords:** Blast Furnace Sludge. Textile wastewater treatment. Adsorption. Response Surface Methodology. Reaction mechanisms.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma simplificado das etapas do processamento úmido dos tecidos em indústrias têxteis .....	29
Figura 2 – Grupo cromóforo dos corantes indigóides e fórmula estrutural do corante índigo blue .....	31
Figura 3 – Fluxograma simplificado do processo siderúrgico .....	38
Figura 4 – Fluxograma da etapa de redução do processo siderúrgico de uma siderúrgica integrada .....	40
Figura 5 – Os quatro principais tipos de isotermas .....	61
Figura 6 – Etapas de desenvolvimento do presente estudo .....	64
Figura 7 – Fluxo de água no processo produtivo da indústria têxtil em estudo .....	66
Figura 8 – Curva de calibração do corante .....	89
Figura 9 – Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da LAF.....	92
Figura 10 – Micrografias MEV da amostra de LAF. As magnitudes de aumento foram de 150x, 1.300x, 2.500x, 5.000x, 10.000x, 20.000x, 40.000x e 80.000x, conforme indicado nas imagens.....	94
Figura 11 – Diâmetro das partículas esféricas presentes nas amostras de LAF.....	95
Figura 12 – Análise química por espectroscopia de energia dispersiva da LAF (visão geral).96	
Figura 13 – Análise química por espectroscopia de energia dispersiva da LAF (visão específica de cada elemento) .....	97
Figura 14 – Difratoograma de raios-X da lama siderúrgica .....	99
Figura 15 – Espectro Mössbauer do resíduo siderúrgico .....	101
Figura 16 – Determinação do pH <sub>pcz</sub> da lama siderúrgica .....	103
Figura 17 – Atração magnética da lama de Alto-Forno a um campo magnético externo .....	104
Figura 18 – Amostra (a) bruta, e (b) ensaios de otimização, identificados de 1 a 12 (da esquerda para a direita).....	106
Figura 19 – Resíduos versus ensaios para as respostas: (a) remoção de COT (Y <sub>1</sub> ) e (b) remoção de cor (Y <sub>2</sub> ).....	107
Figura 20 – Diagrama normal dos resíduos para as respostas: (a) remoção de COT (Y <sub>1</sub> ) e (b) remoção de cor (Y <sub>2</sub> ).....	108
Figura 21 – Diagrama de Pareto em função dos efeitos padronizados para as respostas: (a) remoção de COT (Y <sub>1</sub> ) e (b) remoção de cor (Y <sub>2</sub> ).....	109

Figura 22 – Valores Preditos versus Valores Observados para as respostas: (a) remoção de COT ( $Y_1$ ), (b) remoção de cor ( $Y_2$ ) .....	113
Figura 23 – Curvas de contorno em função da concentração de adsorvente e do pH para as respostas: (a) remoção de COT ( $Y_1$ ), (b) remoção de cor ( $Y_2$ ) .....	114
Figura 24 – Região ótima das variáveis concentração de adsorvente e pH obtidas pela sobreposição das curvas de contorno.....	115
Figura 25 – Foto do efluente têxtil bruto (à esquerda) e das amostras pós-tratadas no experimento de validação .....	118
Figura 26 – Estudo do tempo de contato em relação à remoção de matéria orgânica.....	120
Figura 27 – Estudo do tempo de contato em relação à remoção de cor .....	122
Figura 28 – Avaliação da eficiência dos eluentes: acetona, EDTA 0,1M, etanol e glicerina 50 % .....	124
Figura 29 – Remoção de cor nos experimentos de adsorção usando a LAF no tratamento de solução sintética de índigo blue e efluente têxtil real .....	125
Figura 30 – Espectros de absorvância dos eluentes após dessorção do índigo blue presente em adsorventes impregnados com solução sintética de corante.....	125
Figura 31 – Espectros de absorvância dos eluentes após dessorção de adsorvatos presentes em adsorventes impregnados com efluente têxtil real.....	126
Figura 32 – Micrografias MEV da LAF, (a) e (b) antes, (c) e (d) depois do tratamento. As magnitudes de aumento foram de 40.000x e 80.000x, conforme indicado nas imagens .....	127
Figura 33 – Análise química por espectroscopia de energia dispersiva da LAF (visão geral) .....	129
Figura 34 – Análise química por espectroscopia de energia dispersiva da LAF (visão específica de cada elemento) .....	129
Figura 35 – Imagens de microscopia ótica do efluente bruto imediatamente após o contato com o resíduo, com magnitude de aumento de (a) 10x, (b) 40 x e (c) 100 x .....	131
Figura 36 – Imagens de microscopia ótica do (a) efluente bruto, (b) pós-tratado e (c) branco, todas com aumento de 100x .....	133
Figura 37 – Difratoograma de raios-X da lama siderúrgica após adsorção.....	135
Figura 38 – Espectro Mössbauer do resíduo siderúrgico .....	137
Figura 39 – Espectros de infravermelho para a LAF bruta, LAF após adsorção e o branco, realizados sob as seguintes condições: pH 8,5, dosagem de 300 g L <sup>-1</sup> , agitação constante a 200 rpm por 48 h, 28 ± 2 °C .....	138

Figura 40 – Diagrama de distribuição de espécies em função do pH (a) e as formas da molécula de leucoíndigo relacionadas: estrutura molecular (b), ânion -1 (c) e ânion -2 (d) .....	141
Figura 41 – Modelo molecular do leucoíndigo blue geometrizada no vácuo (a) e na água (b) .....	142
Figura 42 – Distribuição de orbitais moleculares da molécula de leucoíndigo blue no vácuo (a), e em água (b).....	143
Figura 43 – Mapa do potencial eletrostático da molécula de leucoíndigo blue, onde a região vermelha é a região de mais alta densidade eletrônica, e a região azul, de mais baixa densidade .....	144
Figura 44 – Espectros de absorção UV-Vis em função do tempo de tratamento.....	146
Figura 45 – Voltamograma cíclico comparativo da solução antes e depois do tratamento usando a LAF .....	148
Figura 46 – Ajuste do modelo cinético de pseudoprimeira ordem aos dados experimentais. Condições: concentração do resíduo= 300 g L <sup>-1</sup> ; pH = 8,5; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm .....	150
Figura 47 – Ajuste do modelo cinético de pseudosegunda ordem aos dados experimentais. Condições: concentração do resíduo= 300 g L <sup>-1</sup> ; pH = 8,5; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm .....	150
Figura 48 – Aplicação do modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris aos dados experimentais de tempo de contato. Condições: concentração do resíduo= 300 g L <sup>-1</sup> ; pH = 8,5; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm.....	153
Figura 49 – Aplicação do modelo de difusão de Boyd aos dados experimentais de tempo de contato. Condições: concentração do resíduo= 300 g L <sup>-1</sup> ; pH = 8,5; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm .....	154
Figura 50 – Isotermas de adsorção da concentração de matéria orgânica no efluente têxtil usando a LAF como adsorvente. Condições: concentração de matéria orgânica variável; concentração do resíduo= 300 g L <sup>-1</sup> ; pH = 8,5; tempo de contato = 48 horas; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm.....	155
Figura 51 – Valores médios do comprimento radicular (mm) e desvio-padrão das sementes da espécie <i>C. sativus</i> cultivadas com amostras de efluente têxtil tratado e não tratado.....	163
Figura 52 – Fotografias das placas contendo as sementes da espécie <i>C. sativus</i> após 8 dias de germinação.....	165
Figura 53 – Remoções de COT e cor (%) após 9 ciclos de adsorção.....	166

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Corante principal utilizado na indústria têxtil em estudo e suas características....	32
Quadro 2 – Processos terciários aplicados ao tratamento de efluentes têxteis.....	33
Quadro 3 – Descrição das principais etapas do processo siderúrgico integrado .....	38
Quadro 4 – Descrição sobre os resíduos siderúrgicos investigados e etapa geradora.....	41
Quadro 5 – Aplicações ambientais de escórias siderúrgicas de aciaria.....	43
Quadro 6 – Aplicações da escória, lama e pó de Alto-Forno no tratamento de efluentes.....	45
Quadro 7 – Comparação entre adsorção física e química .....	49
Quadro 8 – Principais reagentes utilizados nos experimentos de adsorção e dessorção.....	65
Quadro 9 – Principais equipamentos utilizados nos experimentos de adsorção e dessorção...	65
Quadro 10 – Parâmetros físico-químicos de caracterização do efluente e respectivos métodos .....	67
Quadro 11 – Resíduos siderúrgicos a serem investigados e respectivas etapas de geração dentro do processo siderúrgico .....	69
Quadro 12 – Parâmetros e respectivos métodos e equipamentos necessários para caracterização dos adsorventes .....	70
Quadro 13 – Nomenclatura e descrição das amostras usadas no teste de verificação da aplicabilidade dos eluentes .....	78
Quadro 14 – Ensaio de dessorção .....	78
Quadro 15 – Parâmetros de caracterização do resíduo após o processo de adsorção .....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões estaduais e nacionais para o lançamento de efluentes no sistema coletor das operadoras de serviço de esgoto.....	35
Tabela 2 – Principais informações de estudos de adsorção usando escória, pó e lama de Alto-Forno na adsorção de corantes.....	51
Tabela 3 – Padrões da curva de calibração do corante índigo blue.....	68
Tabela 4 – Condições experimentais dos ensaios de adsorção (experimento de seleção do resíduo siderúrgico).....	69
Tabela 5 – DCCR 2 <sup>2</sup> empregado nos ensaios de otimização do processo de adsorção no tratamento de efluente têxtil usando a LAF como adsorvente. Condições: temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm; tempo = 24 h.....	73
Tabela 6 – Respostas e respectivos limites mínimos de remoção.....	74
Tabela 7 – Condições dos ensaios de validação.....	76
Tabela 8 – Pontos da isoterma e suas respectivas concentrações.....	82
Tabela 9 – Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica por chama para a determinação dos metais.....	84
Tabela 10 – Condições do ensaio de fitotoxicidade com sementes de Cucumis sativus.....	85
Tabela 11 – Classificação qualitativa de fitotoxicidade.....	86
Tabela 12 – Caracterização físico-química das amostras do efluente têxtil.....	88
Tabela 13 – Capacidade de adsorção e remoções de COT e de cor nos ensaios de adsorção usando 8 resíduos siderúrgicos, submetidos a 3 condições de pH diferentes, realizados com dosagem de 120 g L <sup>-1</sup> dos resíduos, 24 h de reação, agitação a 200 rpm, 28 ± 2 °C.....	90
Tabela 14 – Composição química da LAF (bruta) por mapeamento através de EDS.....	96
Tabela 15 – Composição química da lama siderúrgica determinada através de FRX.....	100
Tabela 16 – Parâmetros hiperfinos das amostras de resíduo siderúrgico.....	102
Tabela 17 – Determinação do teor de umidade (h, %) da lama siderúrgica.....	103
Tabela 18 – Condições das variáveis interferentes e respostas experimentais do DCCR 2 <sup>2</sup> empregado nos ensaios de otimização do processo de adsorção.....	105
Tabela 19 – Modelos de regressão em termos das variáveis operacionais (na forma decodificada).....	111
Tabela 20 – Análise de variância (ANOVA) para os modelos das respostas experimentais.....	111
Tabela 21 – Respostas experimentais e valores preditos pelos modelos de otimização do processo de adsorção.....	112

Tabela 22 – Respostas experimentais dos ensaios de validação versus valores preditos pelos modelos de otimização .....	118
Tabela 23 – Estudo do tempo de contato em relação à remoção de matéria orgânica .....	119
Tabela 24 – Estudo do tempo de contato em relação à remoção de cor.....	121
Tabela 25 – Balanço de massa.....	123
Tabela 26 – Composição química por mapeamento através de EDS do resíduo bruto, após teste em branco e após tratamento de efluente real .....	128
Tabela 27 – Composição química determinada através de FRX da LAF, LAF após teste em branco e após tratamento de efluente real .....	136
Tabela 28 – Parâmetros hiperfinos das amostras de resíduo siderúrgico .....	137
Tabela 29 – Bandas de absorção no espectro vibracional de infravermelho e suas respectivas atribuições.....	139
Tabela 30 – Descritores moleculares calculados a partir das energias de HOMO e LUMO da molécula de leucoíndigo blue monoprotionada utilizando $\psi = 5,32 \text{ eV}$ .....	145
Tabela 31 – Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos de cinética de adsorção.....	149
Tabela 32 – Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de difusão intrapartícula .....	152
Tabela 33 – Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos de isotermas aplicadas para adsorção de compostos orgânicos do efluente têxtil na LAF. Condições experimentais: concentrações de matéria orgânica variáveis; concentração do resíduo= $300 \text{ g L}^{-1}$ ; tempo de contato = 48 horas; temperatura = $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; agitação = 200 rpm; pH = 8,5 .....	154
Tabela 34 – Caracterização do efluente têxtil antes e após o processo de tratamento, e condições e padrões estaduais e nacionais para o lançamento de efluentes industriais no sistema coletor das operadoras de serviço de esgoto.....	157
Tabela 35 – Germinação e crescimento radicular das sementes da espécie <i>C. sativus</i> cultivadas com amostras de efluente têxtil tratado e não tratado .....	164

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Abs	Absorbância
ANOVA	Análise de Variância
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BOF	<i>Basic Oxygen Furnace</i>
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Ceará
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
COEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COGERH	Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CPCM	<i>Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model</i>
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DP	Desvio-padrão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
ETEI	Estação de Tratamento de Efluentes Industriais
FRX	Fluorescência de raios-X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GA	Germinação Absoluta
GL	Graus de Liberdade
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IFCE	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
IG	Índice de Germinação

KR	Reator Kanbara
LabPOA	Laboratório de Processos Oxidativos Avançados
LAF	Lama de Alto-Forno
LANAGUA	Laboratório de Análise de Água
LAT	Laboratório de Análises de Traços
LD	Processo Linz-Donawitz
LRX	Laboratório de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MSR	Metodologia de Superfície Resposta
NBR	Norma Brasileira Regulamentar
NC	Número de Cor
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH <sub>pez</sub>	Potencial Hidrogeniônico no ponto de carga zero
POSDEHA	Programa de Pós-Graduação em Engenharia em Engenharia Civil
QM	Quadrados Médios
RRG	Porcentagem Relativa de Crescimento Radicular
RSG	Porcentagem Relativa de Germinação
SAC	<i>Spectral Absorption Coefficient</i>
SBET	Área Superficial Brunauer-Emmett-Teller
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará
SQ	Soma quadrática
SQE	Soma do Quadrado dos Erros
TD-DFT	<i>Time-dependent density functional theory</i>
Teste F	Teste de distribuição de Fisher
UFC	Universidade Federal do Ceará
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
USA	<i>United States of America</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VTP	Volume Total de Poro
WEF	<i>Water Environment Federation</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$1/n$	Constante de Freundlich relacionada à heterogeneidade da superfície
%	Porcentagem
Adj. $R^2$	Coefficiente de determinação ajustado
B	Constante de Boyd
$B_{hf}$	Campo magnético hiperfino
$C_{16}H_{10}N_2O_2$	Índigo blue
C	Constante relativa à espessura da camada limite e resistência à difusão
$C_e$	Concentração do adsorvato em solução no equilíbrio
d	Diâmetro médio das partículas
D	Coefficiente de difusão
$\Delta$	Desdobramento quadrupolar
$\Delta N$	Fração de elétrons transferidos
$\delta$	Deslocamento isomérico
$\delta_a$	Deformações angulares
$K_1$	Constante da velocidade de adsorção de pseudoprimera ordem
$K_2$	Constante da velocidade de adsorção de pseudosegunda ordem
$K_d$	Constante de difusão intrapartícula
$K_f$	Constante de adsorção de Freundlich
$K_L$	Constante de equilíbrio
l	Espessura
$\lambda_{m\acute{a}x}$	Comprimento de onda de máxima absorbância
$M_1$	Massa do resíduo úmido mais a massa do recipiente
$M_2$	Massa do resíduo seco mais a massa do recipiente
$M_3$	Massa do recipiente
$\eta_{mol}$	Dureza da molécula
v	Estiramentos
pKa	Capacidade de ionização das moléculas
q	Capacidade de adsorção
$R^2$	Coefficiente de determinação
$X_1$	Concentração de adsorvente
$X_2$	pH
$\chi_{mol}$	Eletronegatividade da molécula
$Y_1$	Remoção da Carbono Orgânico Total
$Y_2$	Remoção de cor
$\psi$	Função trabalho da superfície

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>24</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
2.1	Objetivo Geral.....	27
2.2	Objetivos Específicos .....	27
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>28</b>
3.1	Efluentes têxteis.....	28
3.1.1	<i>Etapas do processo têxtil</i> .....	28
3.1.2	<i>Características gerais dos efluentes têxteis</i> .....	30
3.1.3	<i>Corante índigo blue</i> .....	31
3.1.4	<i>Processos terciários de tratamento</i> .....	32
3.1.5	<i>Legislação aplicável ao tratamento de efluentes têxteis</i> .....	35
3.2	Processo siderúrgico .....	37
3.2.1	<i>Descrição das etapas do processo siderúrgico</i> .....	37
3.2.2	<i>Resíduos siderúrgicos</i> .....	39
3.2.3	<i>Aplicações de resíduos siderúrgicos no tratamento de efluentes</i> .....	42
3.3	Adsorção .....	48
3.3.1	<i>Princípios básicos</i> .....	48
3.3.2	<i>Variáveis interferentes no processo de adsorção</i> .....	49
3.3.2.1.	<i>Tempo de contato</i> .....	54
3.3.2.2.	<i>Concentração de adsorvente</i> .....	55
3.3.2.3.	<i>pH</i> .....	55
3.3.2.4.	<i>Temperatura</i> .....	56
3.3.3	<i>Cinética de adsorção</i> .....	57
3.3.3.1	<i>Modelo de pseudoprimeira ordem</i> .....	57
3.3.3.2	<i>Modelo de pseudosegunda ordem</i> .....	58
3.3.3.3	<i>Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris</i> .....	58
3.3.3.4	<i>Modelo de difusão intrapartícula de Boyd</i> .....	59
3.3.4	<i>Isotermas de adsorção</i> .....	60
3.3.4.1	<i>Isoterma de Langmuir</i> .....	62
3.3.4.2	<i>Isoterma de Freundlich</i> .....	62

<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>64</b>
4.1	<b>Etapa 1: Coleta e caracterização do efluente têxtil.....</b>	<b>65</b>
4.2	<b>Etapa 2: Seleção do resíduo siderúrgico .....</b>	<b>69</b>
4.3	<b>Etapa 3: Caracterização do resíduo siderúrgico.....</b>	<b>70</b>
4.3.1	<i>Isotermas de adsorção e dessorção .....</i>	<i>70</i>
4.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva</i> 71	
4.3.3	<i>Difração de raios-X (DRX).....</i>	<i>71</i>
4.3.4	<i>Fluorescência de raios-X (FRX) .....</i>	<i>71</i>
4.3.5	<i>Espectroscopia Mössbauer .....</i>	<i>71</i>
4.3.6	<i>Ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) .....</i>	<i>72</i>
4.3.7	<i>Teor de umidade .....</i>	<i>72</i>
4.4	<b>Etapa 4: Otimização do processo de tratamento .....</b>	<b>73</b>
4.5	<b>Etapa 5: Tempo de contato.....</b>	<b>76</b>
4.6	<b>Etapa 6: Mecanismos de Reação .....</b>	<b>76</b>
4.6.1	<i>Balanço de massa .....</i>	<i>77</i>
4.6.2	<i>Dessorção .....</i>	<i>77</i>
4.6.3	<i>Caracterização dos resíduos após tratamento .....</i>	<i>79</i>
4.6.4	<i>Cálculos computacionais.....</i>	<i>80</i>
4.6.5	<i>Remoção do leucoíndigo blue monitorado por espectrofotometria UV-vis.....</i>	<i>81</i>
4.6.6	<i>Voltametria cíclica .....</i>	<i>81</i>
4.6.7	<i>Cinética de adsorção .....</i>	<i>81</i>
4.6.8	<i>Isotermas de adsorção .....</i>	<i>82</i>
4.7	<b>Etapa 7: Avaliação do desempenho do tratamento proposto nas condições otimizadas.....</b>	<b>83</b>
4.7.1	<i>Avaliação geral do tratamento .....</i>	<i>83</i>
4.7.2	<i>Avaliação da biodegradabilidade .....</i>	<i>83</i>
4.7.3	<i>Avaliação da concentração de metais .....</i>	<i>83</i>
4.7.4	<i>Avaliação da toxicidade .....</i>	<i>84</i>
4.8	<b>Etapa 8: Reúso e regeneração do adsorvente .....</b>	<b>86</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>88</b>
5.1	<b>Etapa 1: Caracterização do efluente têxtil .....</b>	<b>88</b>
5.2	<b>Etapa 2: Seleção do resíduo siderúrgico .....</b>	<b>90</b>
5.3	<b>Etapa 3: Caracterização do resíduo siderúrgico.....</b>	<b>92</b>

5.3.1	<i>Isotermas de adsorção-dessorção</i> .....	92
5.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i> .....	93
5.3.3	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	98
5.3.4	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i> .....	99
5.3.5	<i>Espectroscopia Mössbauer</i> .....	101
5.3.6	<i>Ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>)</i> .....	102
5.3.7	<i>Teor de umidade</i> .....	103
5.3.8	<i>Propriedades magnéticas</i> .....	104
5.4	<b>Etapa 4: Otimização do processo de tratamento</b> .....	<b>105</b>
5.4.1	<i>Análise dos efeitos significativos</i> .....	108
5.4.2	<i>Formulação dos modelos de regressão e análise estatística</i> .....	111
5.4.3	<i>Definição das faixas ótimas operacionais de cada variável do processo</i> .....	114
5.4.4	<i>Validação experimental</i> .....	117
5.5	<b>Etapa 5: Tempo de contato</b> .....	<b>119</b>
5.5.1	<i>Tempo de contato determinado com base na eficiência de remoção de matéria orgânica</i>	119
5.5.2	<i>Tempo de contato determinado com base na eficiência de remoção de cor</i> ..	121
5.6	<b>Etapa 6: Mecanismos de Reação</b> .....	<b>123</b>
5.6.1	<i>Balanço de massa</i> .....	123
5.6.2	<i>Dessorção</i> .....	123
5.6.3	<i>Caracterização dos resíduos após tratamento</i> .....	127
5.6.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i> .....	127
5.6.3.2	<i>Microscopia ótica da interação resíduo-efluente</i> .....	130
5.6.3.3	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	134
5.6.3.4	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i> .....	135
5.6.3.5	<i>Espectroscopia Mössbauer</i> .....	136
5.6.3.6	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	138
5.6.4	<i>Cálculos computacionais</i> .....	140
5.6.4.1	<i>Equilíbrio químico da molécula de leucoíndigo blue em solução</i> .....	140
5.6.4.2	<i>Interação interfacial entre o leucoíndigo blue e hematita</i> .....	144
5.6.5	<i>Remoção do leucoíndigo blue monitorado por espectrofotometria UV-vis</i> ...	146

5.6.6	<i>Voltametria cíclica</i> .....	147
5.6.7	<i>Cinética de adsorção</i> .....	149
5.6.7.1	<i>Modelos convencionais</i> .....	149
5.6.7.2	<i>Modelos de difusão intrapartícula</i> .....	151
5.6.8	<i>Isotermas de adsorção</i> .....	154
5.7	<b>Etapa 7: Avaliação do desempenho do tratamento proposto nas condições otimizadas</b> .....	<b>156</b>
5.7.1	<i>Avaliação geral do tratamento</i> .....	156
5.7.2	<i>Avaliação da biodegradabilidade</i> .....	161
5.7.3	<i>Avaliação da concentração de metais</i> .....	161
5.7.4	<i>Avaliação da toxicidade</i> .....	162
5.8	<b>Etapa 8: Reúso e regeneração do adsorvente</b> .....	<b>166</b>
6	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>167</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>169</b>
	<b>APÊNDICE A – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DOS MODELOS DE OTIMIZAÇÃO</b>	
	<b>182</b>	
	<b>APÊNDICE B – IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓTICA</b> .....	<b>184</b>
	<b>APÊNDICE C – MICROGRAFIAS MEV DA LAF APÓS TRATAMENTO</b> .....	<b>187</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes problemáticas ambientais nos dias de hoje é a poluição da água, agravada pelo tratamento inadequado de efluentes industriais, dentre os quais destaque deve ser dado aos efluentes gerados na indústria têxtil.

O efluente têxtil caracteriza-se por grande complexidade, apresentando em sua composição compostos tóxicos, cancerígenos e mutagênicos, os quais precisam ser devidamente gerenciados para prevenir riscos à saúde humana e ambiental. Tal complexidade deve-se também ao elevado volume de geração e à presença de inúmeras substâncias químicas além dos corantes e pigmentos, encontradas em concentrações variadas, como sais, surfactantes, amido, celulose, metais e sabões, que são comumente usados para melhorar a ligação do corante ou o processamento do tecido (SATHISHKUMAR; ALSALHI; SANGANYADO, 2019).

De acordo com um capítulo do livro *Water in Textiles and Fashion* (SAMANTA et al., 2019), a indústria têxtil está entre as dez principais indústrias que mais consomem água, em virtude das elevadas quantidades requeridas nas diferentes operações do processamento têxtil, tais como preparação, tingimento, lavagem e acabamento. A quantidade de água utilizada na indústria têxtil varia muito, a depender dos processos específicos da indústria, dos equipamentos utilizados e das práticas de gestão do uso da água. No que diz respeito aos têxteis de algodão por exemplo, 95 % da água é utilizada para a produção da matéria-prima e os restantes 5 % para o processamento do tecido de algodão. Estima-se que, em média, 50-100 L de água são necessários para processar 1 kg de tecido produzido na indústria têxtil. A produção de jeans de algodão, por sua vez, requer uma quantidade maior de água, resultando em uma maior pegada hídrica.

No contexto mundial da escassez e poluição da água, cresce a busca por tecnologias eficazes de tratamento do efluente gerado pela indústria têxtil que permitam o seu enquadramento aos padrões de lançamento ou às exigências de reúso. O uso de processos físico-químicos se faz necessário para garantir o tratamento adequado do efluente têxtil, visto que a degradação e descoloração de compostos presentes neste tipo de efluente é insuficiente quando aplicados unicamente os tratamentos biológicos (STARLING, 2016).

Nesse sentido, a adsorção constitui um método eficiente na remoção de poluentes recalcitrantes em efluentes, sendo uma das mais simples, efetivas, econômicas e viáveis metodologias de tratamento físico-químico (LIU et al., 2019). O carvão ativado é o adsorvente mais comumente adotado na remoção de vários poluentes da água, tais como corantes e metais pesados. No entanto o seu uso generalizado no tratamento de efluentes é por vezes limitado

devido ao seu custo mais elevado, além de outras questões, como a capacidade de regeneração do adsorvente ou a eliminação do adsorvato final (AICHOOR et al., 2019).

Sendo assim, há a necessidade de se pesquisar novos materiais adsorventes efetivos, abundantes e de baixo custo, que possam ser aplicados no controle da poluição. Nesse contexto, resíduos dos setores agrícola, doméstico e industrial têm sido reconhecidos como uma solução sustentável, que permitem a remoção de poluentes das águas residuais e, ao mesmo tempo, contribuem para a minimização, recuperação e reutilização desses resíduos (GISI et al., 2016). Resíduos siderúrgicos têm despertado grande interesse para esta aplicação por ser um material residual gerado em elevadas quantidades e de baixo custo, além de apresentarem caracterização física e química que favorece a remoção de poluentes ambientais, sendo assim uma alternativa para a destinação dos resíduos sólidos provenientes de indústrias de siderurgia.

De acordo com o Instituto Aço Brasil (2018), no ano de 2017, cada tonelada de aço produzido pelas empresas associadas gerou 607 kg de resíduos e coprodutos diretos. Diante dessa elevada geração, a pesquisa usando resíduos siderúrgicos é necessária para prolongar a vida útil desses resíduos antes da sua disposição final; e fomentar novas aplicações, além da simples recirculação no processo siderúrgico, promovendo o seu reaproveitamento nas mais diversas aplicações, não só na área da engenharia ambiental, como também nos campos da engenharia civil, da engenharia de materiais e da química, a exemplo da recuperação dos metais presentes no resíduo. Além dos ganhos econômicos, a utilização de resíduos siderúrgicos propiciam ganhos ambientais, tais como o controle da poluição e a minimização, recuperação e reutilização de resíduos sólidos, consistindo em uma solução sustentável.

No campo do tratamento de efluentes, é de grande relevância a condução de pesquisas com efluentes e amostras reais, a fim de traduzir e reproduzir a complexidade do meio. Além do mais, a utilização de resíduos siderúrgicos no tratamento de efluentes reais, apresenta-se como uma alternativa orientada para o desenvolvimento sustentável, gestão de resíduos sólidos, gestão dos recursos hídricos e resolução de problemas reais. Outro fator que confere importância à presente pesquisa é a otimização do tratamento por meio de planejamento fatorial aliado a metodologia de superfície resposta, que permitirá uma otimização mais completa do processo, uma vez que o efeito de interação entre as variáveis interferentes nas respostas delineadas será considerado. Entre os trabalhos desenvolvidos até o momento, nenhum estudou a adsorção de resíduos siderúrgicos em efluente real por meio de uma análise multiresposta e multivariada. Além disso, este estudo é uma oportunidade de se pesquisar o tratamento de um efluente gerado em quantidades exorbitantes na região metropolitana do Ceará, sendo uma

contribuição importante e necessária na área de remoção de compostos recalcitrantes e proteção dos recursos hídricos.

Portanto, essa pesquisa teve como objetivo preliminar selecionar, dentre 8 resíduos siderúrgicos, aquele que apresentou maior eficiência na remoção de cor e matéria orgânica de efluentes têxteis. Em seguida, foram investigados diversos aspectos para averiguar a aplicabilidade desse resíduo siderúrgico selecionado no tratamento de efluentes têxteis: as condições otimizadas de reação; o tempo de contato; os mecanismos de reação; o desempenho do tratamento proposto, incluindo a avaliação de parâmetros exigidos pela legislação ambiental, biodegradabilidade, concentração de metais e toxicidade. E por fim, foram avaliados: a possibilidade de reuso e de regeneração do adsorvente.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a aplicabilidade de resíduo siderúrgico como adsorvente de baixo custo no tratamento de efluente bruto proveniente de indústria têxtil (denim e brim).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Selecionar, entre oito resíduos siderúrgicos (pós, lama e carepa), o de maior eficiência aplicado ao tratamento de efluente têxtil, em termos de remoção de matéria orgânica e cor;
- Realizar caracterização físico-química e morfológica do resíduo siderúrgico selecionado;
- Otimizar a dosagem do resíduo e do pH inicial no processo de tratamento proposto, por meio de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) associado à Metodologia de Superfície Resposta (MSR), a fim de maximizar a remoção de matéria orgânica e cor;
- Determinar o tempo de equilíbrio da reação;
- Investigar o desempenho do tratamento proposto, incluindo parâmetros exigidos pela legislação ambiental, biodegradabilidade, concentração de metais e toxicidade;
- Estudar a capacidade de reúso e regeneração do resíduo siderúrgico usando processos térmicos e químicos;
- Investigar os mecanismos de reação envolvidos na interação resíduo/efluente têxtil.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Efluentes têxteis**

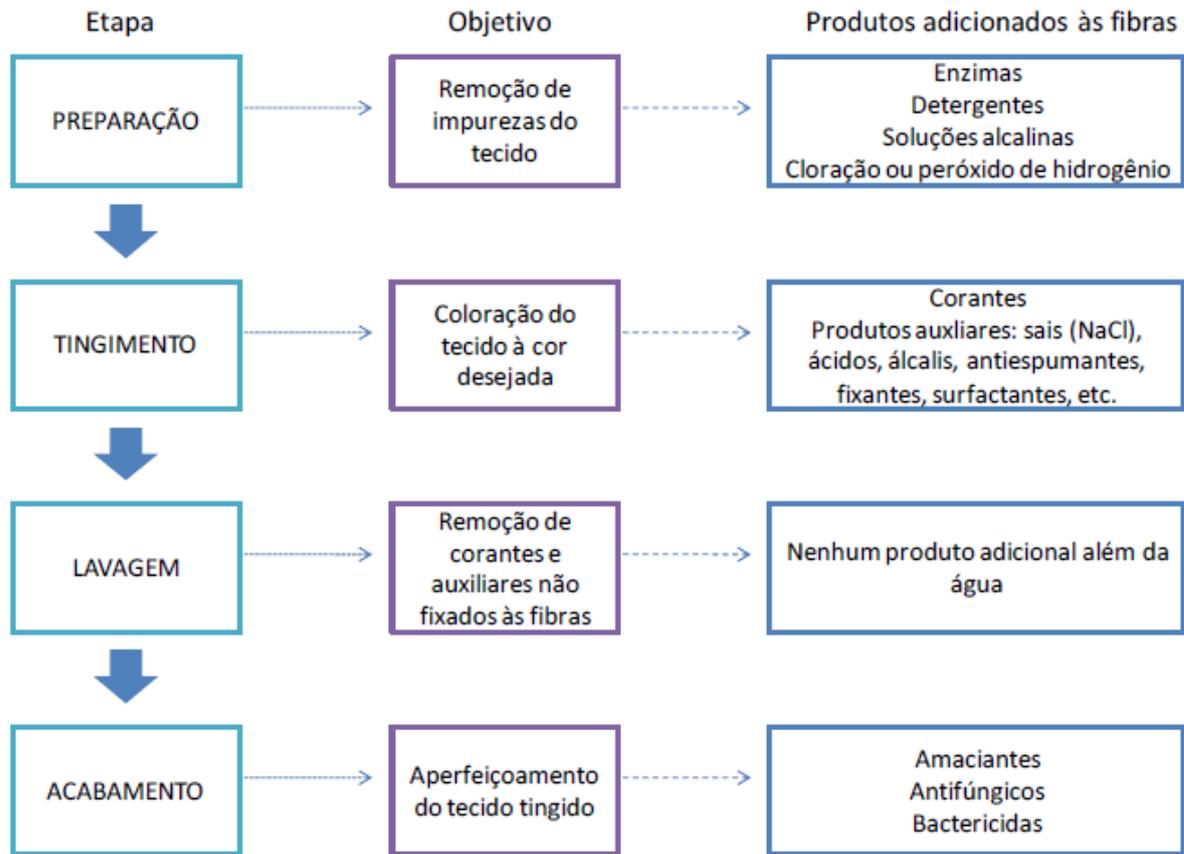
##### ***3.1.1 Etapas do processo têxtil***

A indústria têxtil está entre as indústrias que mais consomem água, sendo responsável pela geração de grandes volumes de efluente em diferentes etapas do processo produtivo, assim como pela utilização dos mais diversos produtos químicos, incluindo compostos tóxicos e recalcitrantes que, na maioria das vezes, são lançados nos corpos hídricos como constituintes do efluente final (STARLING, 2016). No tocante aos volumes gerados, estima-se que 50-100 L de água (média mundial) são necessários para processar 1 kg de tecido produzido na indústria têxtil, contudo tais valores podem variar conforme a natureza do corante utilizado, a maquinaria empregada, os produtos usados no acabamento, o tipo de tecido que está sendo processado, etc. (SAMANTA et al., 2019; UQAILI; HARIJAN, 2012).

Os processos de produção da indústria têxtil podem ser classificados em processos úmidos (preparação, tingimento, lavagem e acabamento) e processos secos (malharia, tecelagem, etc.) (RATHER et al., 2019). A água é um recurso indispensável nesse tipo de indústria, principalmente nessas etapas que envolvem o processamento úmido dos tecidos, entretanto uma parcela mínima de água é incorporada ao produto final, resultando em um efluente que é a mistura da água utilizada e inúmeros compostos químicos adicionados em cada uma dessas etapas (VOLMAJER VALH et al., 2011).

Na Figura 1, estão ilustradas as etapas constituintes do processamento úmido dos tecidos, o objetivo de cada etapa e a relação de produtos que são adicionados às fibras.

Figura 1 – Fluxograma simplificado das etapas do processamento úmido dos tecidos em indústrias têxteis



Fonte: Starling (2016).

Durante o processo produtivo têxtil, a primeira etapa do processamento úmido é a preparação, que consiste na remoção de impurezas indesejadas do tecido, naturais ou artificiais, antes do tingimento. O tecido pode ser limpo com soluções alcalinas e detergentes, ou com a utilização de enzimas. Logo após, ainda nessa etapa, peróxido de hidrogênio ou compostos clorados são empregados no branqueamento dos tecidos (MOORE; AUSLEY, 2004).

Na sequência ocorre o tingimento, etapa na qual ocorre a aplicação de corantes orgânicos sintéticos, em fibras, fios ou tecidos, e de produtos químicos auxiliares a fim de obter uma adequada coloração do material (MOORE; AUSLEY, 2004).

A terceira etapa é a lavagem, responsável por extrair dos tecidos, já uniformemente tingidos, a parcela de corantes não fixada aos mesmos. Não há um consenso quanto à fixação típica desses corantes às fibras, devido à variação existente entre as diferentes indústrias têxteis e as respectivas técnicas de aplicação adotadas (STARLING, 2016). Estima-se que a porcentagem de perda dos corantes no efluente final varie entre 15 % e 50 % (LELLIS et al., 2019). Além da incorporação de corantes e auxiliares ao efluente, uma grande preocupação é a excessiva quantidade de sais adicionadas ao efluente final nas etapas de processamento úmido

(LELLIS et al., 2019).

A última etapa do processamento úmido é o acabamento, que envolve a aplicação de tratamentos químicos a fim de acrescentar valor ao tecido, como por exemplo a adição de amaciantes, antifúngicos e bactericidas, dentre outras substâncias, que também contribuirão para a composição do efluente final (MOORE; AUSLEY, 2004).

### ***3.1.2 Características gerais dos efluentes têxteis***

Desde a fabricação das fibras até a obtenção dos tecidos, ocorre um consumo elevado de água e insumos químicos que contribuem para a variabilidade da composição dos efluentes têxteis. Além dos corantes e pigmentos, uma grande variedade de produtos químicos são utilizados nas diversas etapas do processamento têxtil, tais como: fluidificantes, penetrantes, reforçadores de película, antimofos, umectantes, antiespumantes, sais, ácidos, bases, agentes oxidantes, agentes redutores, sequestrantes, dispersantes, surfactantes, agentes higroscópicos, amaciantes, entre outros (PESSÔA, 2016).

Os poluentes presentes em efluentes têxteis, com base na sua facilidade de biodegradação e composição, podem ser classificados em 5 categorias (CHAKRABORTY, 2010): (i) contaminantes inorgânicos; (ii) DBO baixa, mas inadequados para tratamento biológico convencional; (iii) DBO moderada a alta, porém facilmente degradáveis; (iv) DBO moderada e de difícil biodegradação; (v) corantes e polímeros de difícil biodegradação (valor de DBO muito elevado e degradação muito mais lenta).

Nesse contexto, a presença de corantes e produtos químicos provenientes de efluentes têxteis no meio ambiente acarreta riscos à saúde humana e inúmeros impactos ambientais: a solubilidade dos gases, a estética e a transparência da água são afetadas pela presença de corantes, mesmo em pequenas concentrações; redução da penetração da luz solar na lâmina d'água, prejudicando a atividade fotossintética; aumento das concentrações de matéria orgânica nos corpos hídricos e, por consequência, elevação da demanda de oxigênio; determinados compostos podem estar associados aos processos de bioacumulação e biomagnificação; toxicidade, mutagenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e disfunção dos rins, fígado, cérebro, sistema reprodutivo e sistema nervoso central (KHANDEGAR; SAROHA, 2013; PESSÔA, 2016; SOUZA; ROSADO, 2010; ZHOU et al., 2019).

A maioria dos corantes são quimicamente estáveis e resistentes à degradação e, por isso, persistem no meio ambiente por muito tempo (SENTHIL KUMAR; GRACE PAVITHRA, 2019; YAGUB et al., 2014). Diante de tais impactos e da recalcitrância de muitos desses compostos

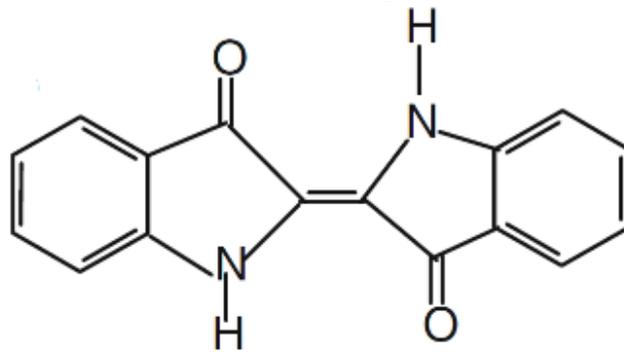
constituintes, destaca-se a relevância do desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes têxteis.

### 3.1.3 Corante índigo blue

Além de uma série de produtos químicos presentes, o efluente têxtil em estudo contém o corante o índigo blue ( $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ), como corante principal, isto é, o corante presente em maiores concentrações nesse meio.

Segundo Hardin (2007), os corantes têxteis são geralmente classificados por seu método de aplicação (básico, ácido, direto), o tipo de interação que eles têm com as fibras (reativas), características históricas de aplicação (à tina, também conhecida como à cuba ou vat), ou suas características estruturais responsáveis pelas cores desses compostos (composição dos grupos cromóforos), sendo as principais classes (Ali, 2010): nitro, nitroso, azóicos (azo), trifenilmetanos, ftaleínas, indigóides, sulfurosos, antraquinônicos. O grupo cromóforo dos indigóides coincide com a fórmula estrutural do corante índigo blue, apresentado na Figura 2 (ALI, 2010; HARDIN, 2007).

Figura 2 – Grupo cromóforo dos corantes indigóides e fórmula estrutural do corante índigo blue



Fonte: Ali (2010).

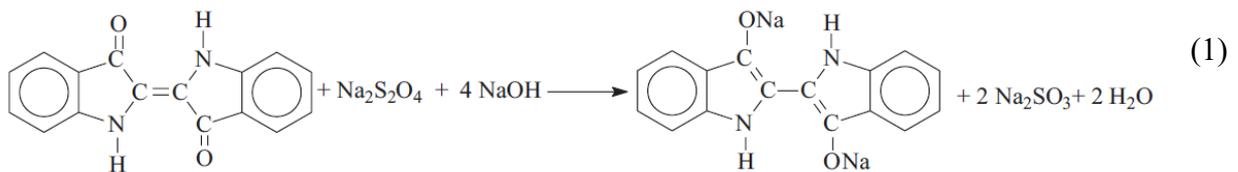
Produtos auxiliares específicos a cada classe são aplicados aos tecidos em conjunto com os corantes para garantir sua fixação (ROY CHOUDHURY, 2017), constituindo o efluente final como poluentes associados, tendo em vista que a fixação dos mesmos nos tecidos não é total, como pode ser observado no Quadro 1.

Quadro 1 – Corante principal utilizado na indústria têxtil em estudo e suas características

Corante	Classe de Corante	Descrição	Tipo de Fibras	Fixação Típica (%)	Poluentes associados
Índigo blue	Indigóide Cuba ou Tina	Corantes tipo Redox, insolúveis em água. Classe mais "nobre".	Algodão e outras fibras celulósicas.	80-95	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores etc.

Fonte: Adaptado de Bastian e Rocco (2009).

O índigo blue (azul) é um corante insolúvel e, por isso, é reduzido à forma leucoíndigo (verde) pelo ditionito de sódio em solução alcalina, a 60–65 °C, para se tornar solúvel em meio aquoso; a forma leuco, a seu turno, é impregnada na fibra pela reoxidação com o ar, regenerando a forma original do corante (azul) sobre a fibra (ROY CHOUDHURY, 2017). A Equação 1 apresenta a reação de redução química do índigo a leucoíndigo pelo ditionito (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005).



O corante leucoíndigo blue tem carga elétrica devido à oxidação do ditionito de sódio; além disso, essa molécula possui ligações duplas, isso nada mais é do que elétrons que participam de um fenômeno chamado ressonância, a qual contribui com a carga elétrica negativa do corante. Quando o pH do meio reacional se encontra acima de 8,19, preponderam em solução formas aniônicas da molécula de leucoíndigo blue, conforme será apresentado no item 5.6.4.1.

### 3.1.4 Processos terciários de tratamento

O tratamento de efluentes têxteis por processos biológicos são extensivamente utilizados devido a fatores como simplicidade, versatilidade, baixo custo e menores impactos ambientais. Contudo, a mineralização de determinados contaminantes, denominados refratários ou não-biodegradáveis, é dificilmente alcançada, e o tempo do tratamento é superior aos processos disponíveis de remoção de moléculas orgânicas (RAMIREZ-PEREDA et al., 2020).

Nesse sentido, processos terciários podem ser aplicados, uma vez que visam à remoção de poluentes específicos (usualmente tóxicos ou compostos não-biodegradáveis) ou ainda, a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário (no qual predominam mecanismos biológicos) (VON SPERLING, 2014). Exemplos de processos terciários que podem ser aplicados ao tratamento de efluentes têxteis estão compilados no Quadro 2.

Quadro 2 – Processos terciários aplicados ao tratamento de efluentes têxteis  
(Continua)

Processo	Descrição
<b>Filtração por membranas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, inclusive material dissolvido, por meio da passagem do efluente por membranas com abertura de filtração inferior a 0,1µm;</li> <li>• As membranas são compostas por polímeros ou materiais similares, com poros extremamente pequenos;</li> <li>• Os tipos básicos de membranas são: osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração.</li> </ul>
<b>Adsorção</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Este método é considerado um fenômeno de superfície em que as moléculas do adsorvato ou íons (em meio gasoso ou líquido) são atraídas para a superfície do adsorvente (sólido). Os dois tipos de adsorção são: fisissorção e quimissorção, cuja classificação depende da maneira como as moléculas de corante ou outros elementos são adsorvidos na superfície do adsorvente.</li> </ul>
<b>Coagulação/floculação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A coagulação-floculação, processo muito eficiente na remoção de substâncias que conferem cor em efluentes, consiste na adição de coagulante de forma a desestabilizar as partículas coloidais presentes no meio líquido, reduzindo ou neutralizando a sua carga superficial e diminuindo a repulsão entre elas, e através da agitação rápida promove o choque entre as partículas, o que propicia a formação de partículas maiores, mecanismo físico denominado de floculação. Em seguida, os flocos sedimentam por ação da gravidade. Coagulação, floculação e sedimentação são as três etapas usuais deste procedimento.</li> </ul>
<b>Métodos oxidativos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso de agentes oxidantes que atacam os pontos fracos da molécula de corante a fim de destruir a parte cromófora ou torná-la biodegradável;</li> <li>• Os reagentes mais usados para esse objetivo são: ozônio, peróxido de hidrogênio e cloro.</li> </ul>

Quadro 2 – Processos terciários aplicados ao tratamento de efluentes têxteis  
(Conclusão)

Processo	Descrição
<b>Processos oxidativos avançados</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Degradação das moléculas mais recalcitrantes em compostos biodegradáveis ou até a mineralização completa em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos, por meio de reações de degradação, que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila (•OH);</li> <li>• Exemplos dessa tecnologia: ozonização, Fenton, foto-Fenton, fotocatalise, oxidação eletroquímica, ultrassom, plasma e tecnologias baseadas em UV.</li> </ul>
<b>Métodos redutivos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso de agentes redutores como o ditionito de sódio, ácido sulfuroso e seus sais, e sais de ferro II, que transferem elétrons para as moléculas a serem reduzidas;</li> <li>• Esse método deve ser combinado com processos de tratamento subsequentes como adsorção com carvão ativado, processos de precipitação e coagulação.</li> </ul>
<b>Processos eletroquímicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dentre os processos eletroquímicos, pode-se citar a eletrocoagulação, eletro-Fenton e oxidação anódica;</li> <li>• Eletrocoagulação: Passagem do efluente por uma célula eletrolítica que contém um ânodo geralmente de alumínio, ferro, óxidos de ferro ou ligas de ferro. Durante a eletrólise, o ânodo libera íons de ferro ou alumínio, que reagem com os íons hidróxidos do cátodo, formando um precipitado de hidróxidos, nos quais corantes e outras substâncias orgânicas são adsorvidas e coprecipitadas. Impurezas de metais pesados são também precipitadas. O processo é comumente seguido de floculação, sedimentação e filtração.</li> <li>• Eletro-Fenton: uma tecnologia que combina eletrólise e o reagente Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e íons ferrosos). As substâncias orgânicas são removidas em dois estágios: oxidação e coagulação.</li> <li>• Oxidação anódica: Esse processo destrói poluentes em oxidações diretas e indiretas. Na oxidação direta, poluentes são adsorvidos pela superfície do ânodo e, em seguida, degradados pela reação de transferência de elétrons anódicos. Enquanto a oxidação indireta envolve oxidantes fortes gerados eletroquimicamente, como hipoclorito/cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio e •OH.</li> </ul>

Fonte: elaborado pela autora (2021) com base nas descrições de Beltrame (2000), Holkar et al. (2016) e Samsami et al. (2020).

Acerca dos mecanismos químicos de remoção de cor de efluentes têxteis, existem três mecanismos básicos, de acordo com Hardin (2007): (1) a molécula de corante pode ser

removida por precipitação e/ou coagulação; (2) a molécula pode ser clivada, de modo que a estrutura conjugada que absorve comprimentos de onda visíveis e, assim, origine cor, seja quebrada; (3) a oxidação ou redução de determinadas ligações pode causar a remoção de cor; se essas reações progrediram a tal ponto que a molécula do corante é transformada em dióxido de carbono, água e amônia, então é chamada de mineralização.

No que se refere aos mecanismos físicos, as principais forças físicas que controlam a adsorção são as forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e hidrofóbicas, etc. (SAMSAMI et al., 2020; YAGUB et al., 2014).

### 3.1.5 Legislação aplicável ao tratamento de efluentes têxteis

Em termos de exigências oficiais para o lançamento de efluentes têxteis, as resoluções são: COEMA nº 2/2017 e CONAMA nº 430/2011. A resolução COEMA nº 2/2017 (CEARÁ, 2017) inclui diretrizes estaduais para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, e no caso do presente estudo, os padrões e condições são direcionados ao lançamento de efluentes não sanitários, especificamente do setor têxtil, no sistema coletor das operadoras de serviço de esgoto. A CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), a seu turno, trata das condições e padrões de lançamento de efluentes a nível nacional. A Tabela 1 apresenta os padrões de lançamento existentes para variáveis de relevância para o presente trabalho.

Tabela 1 – Padrões estaduais e nacionais para o lançamento de efluentes no sistema coletor das operadoras de serviço de esgoto

(Continua)

Parâmetro	Unid.	COEMA nº 2/2017	CONAMA nº 430/2011
pH (28 °C)	-	$6 \leq \text{pH} \leq 10$	$5 \leq \text{pH} \leq 9$
Nitrogênio amoniacal	mg L <sup>-1</sup>	$\leq 20,00$	$\leq 20,00$
Remoção de DBO <sub>5</sub>	%	-	Remoção mínima de 60 %
DQO	mg L <sup>-1</sup>	$\leq 600,00$	-
Ferro (Fe <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	$\leq 15,00$	$\leq 15,00$
Cobre (Cu <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	$\leq 1,00$
Níquel (Ni <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	$\leq 2,00$
Manganês (Mn <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	$\leq 1,00$

Tabela 1 – Padrões estaduais e nacionais para o lançamento de efluentes no sistema coletor das operadoras de serviço de esgoto

(Conclusão)

Parâmetro	Unid.	COEMA nº 2/2017	CONAMA nº 430/2011
Chumbo (Pb <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	≤ 0,50	≤ 0,50
Zinco (Zn <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	≤ 5,00	≤ 5,00
Cádmio (Cd <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	≤ 0,20	≤ 0,20
Cromo hexavalente (Cr <sup>6+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	≤ 0,10	≤ 0,10
Fluoreto (F <sup>-</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	≤ 10,00
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	≤ 1000,00	-
Cor aparente		Presença de corantes e pigmentos virtualmente ausentes	-

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Considerando a tendência de legislações ambientais cada vez mais restritivas, o monitoramento da toxicidade durante o tratamento por processos físico-químicos deve ser feito adicionalmente às análises de remoção de matéria orgânica e cor do efluente têxtil (PUNZI et al., 2015; SANTOS et al., 2020).

As resoluções ambientais supracitadas apresentam exigências quanto à toxicidade do efluente. De acordo com a resolução COEMA nº 2/2017 (CEARÁ, 2017), ecotoxicidade compreende os “efeitos que substâncias efetiva ou potencialmente tóxicas, quando lançadas no meio ambiente, podem causar sobre indivíduos, populações e comunidades de organismos”. No artigo 21 desta mesma resolução (CEARÁ, 2017), é estabelecido:

Art. 21. O efluente não deverá causar ou possuir potencial para gerar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 1º O órgão ambiental competente estabelecerá os critérios de ecotoxicidade nos respectivos processos de licenciamento, bem como nos processos de monitoramento, controle e fiscalização ambientais.

§ 2º Sempre que forem observados na atividade ou empreendimento efeitos tóxicos de quaisquer naturezas, será exigido teste de ecotoxicidade.

E no artigo 25 da legislação estadual (CEARÁ, 2017), determina-se que “no sistema coletor das operadoras de serviço de esgoto, fica vedado o lançamento de: (...) II- substâncias tóxicas, em quantidades que interfiram em processo biológico de tratamento de esgotos (...)”.

A avaliação da ecotoxicidade pode ser executada com diversos organismos: produtores (algas), consumidores primários (invertebrados aquáticos) ou consumidores secundários (vertebrados aquáticos). Nos últimos anos, ocorreu o aumento de estudos de toxicidade usando plantas superiores, e nesse aspecto os métodos envolvendo a inibição do crescimento da raiz destacam-se como indicadores válidos e sensíveis, além de constituírem métodos simples, baratos e reprodutíveis (PRIAC; BADOT; CRINI, 2017; RIZZO, 2011).

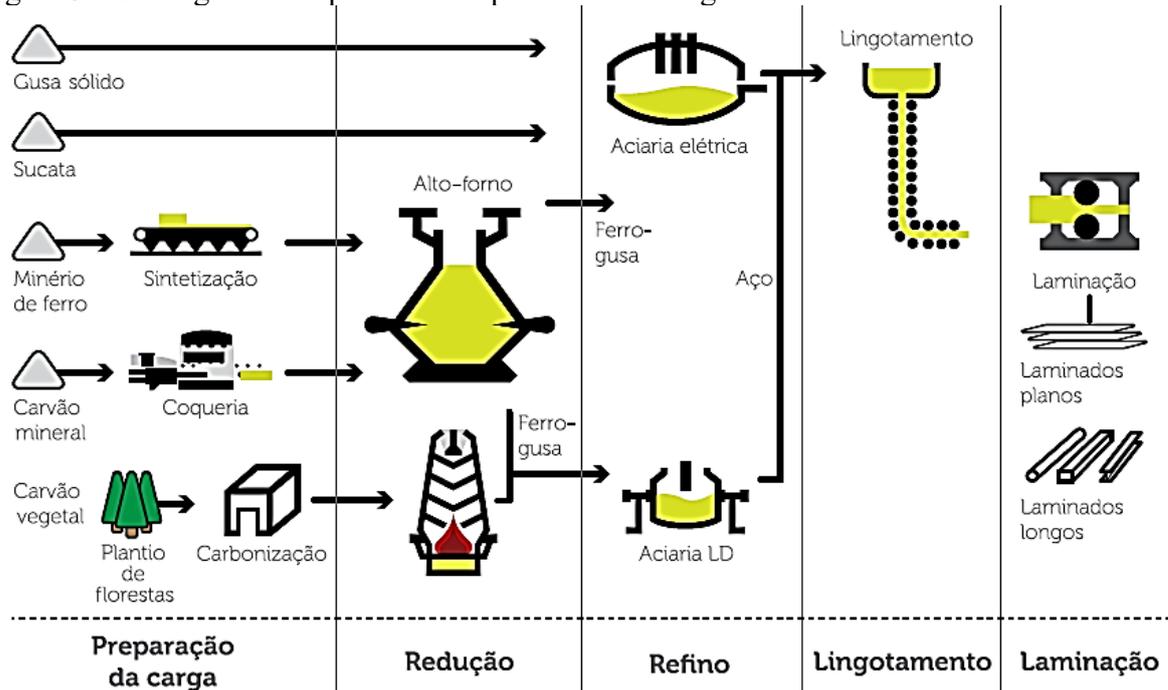
## **3.2 Processo siderúrgico**

### ***3.2.1 Descrição das etapas do processo siderúrgico***

Metalurgia é a ciência e a tecnologia de extração dos metais a partir de seus minérios, envolvendo sua transformação e utilização industrial. A siderurgia, por sua vez, é a metalurgia do ferro, que consiste, basicamente, na redução dos seus óxidos por meio de um redutor que, em geral, é um combustível com alto teor de carbono, como o coque metalúrgico (elemento redutor comumente utilizado na maior parte das usinas) e o carvão vegetal (SILVA, 2011).

Conforme classificação e definições apresentadas pelo Instituto Aço Brasil (2012), as usinas siderúrgicas, a depender do processo de produção, podem ser classificadas em: integradas, semi-integradas e híbridas. (1) Usinas integradas: produzem aço a partir da fabricação de ferro-gusa líquido em seus Altos-Fornos; (2) usinas semi-integradas: produzem aço a partir da fusão de metálicos (sucata, gusa e/ ou ferro-esponja) em aciaria elétrica; (3) usinas híbridas: associam o uso de aciarias elétricas com Altos-Fornos a carvão vegetal. A seguir, a Figura 3 apresenta o fluxo simplificado de produção de aço, em que é possível observar as etapas presentes em usinas integradas, semi-integradas e híbridas, conforme as diferenças supracitadas. A siderúrgica que cedeu os resíduos siderúrgicos para a presente pesquisa é do tipo integrada.

Figura 3 – Fluxograma simplificado do processo siderúrgico



Fonte: Instituto Aço Brasil (2012).

Importante salientar que usinas integradas envolvem as etapas de preparação da carga, redução, refino, lingotamento e laminação, enquanto as usinas semi-integradas não incluem a etapa de redução.

No Quadro 3 são descritas as principais etapas do processo de siderúrgicas integradas.

Quadro 3 – Descrição das principais etapas do processo siderúrgico integrado  
(Continua)

Etapa	Descrição
<b>Pátio de Matérias-Primas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Área da usina siderúrgica reservada ao recebimento, beneficiamento granulométrico, estocagem e homogeneização das matérias-primas e insumos utilizados na produção de aço;</li> <li>Principais matérias-primas: carvão mineral, minério de ferro e calcário;</li> <li>Usualmente são localizados em áreas abertas, e as matérias-primas dispostas em pilhas e transportadas até as unidades de produção.</li> </ul>
<b>Coqueria</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Área destinada à produção do coque, que é o produto da destilação e aglomeração do carvão mineral. Além disso, o coque é o insumo redutor do minério de ferro carregado na etapa seguinte: Alto-Forno;</li> <li>Característica fundamental dessa unidade: aquecimento indireto do carvão mineral dentro de fornos fechados para remoção da matéria volátil nele contida;</li> <li>O gás gerado na coqueria é empregado nos demais processos siderúrgicos e na termelétrica como fonte de calor.</li> </ul>

Quadro 3 – Descrição das principais etapas do processo siderúrgico integrado  
(Conclusão)

<b>Etapa</b>	<b>Descrição</b>
<b>Sinterização</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É a unidade que objetiva a aglomeração de finos de minério de ferro para carregamento no Alto-Forno;</li> <li>• Neste processo, os finos de minério de ferro são misturados com finos de carvão e de calcários e carregados na esteira de sinterização. A mistura sofre ignição e o calor da combustão do carvão funde de forma parcial os finos de minério, criando um aglomerado que ao fim do processo é britado e peneirado, resultando assim na geração do sinter, na qualidade necessária para utilização no Alto-Forno.</li> </ul>
<b>Alto-Forno</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É a unidade responsável pela produção de ferro-gusa líquido, que será transformado em aço líquido na Aciaria (etapa seguinte do processo);</li> <li>• Na produção de ferro-gusa, o minério de ferro (na forma de sinter e pelotas) é carregado pelo topo do Alto-Forno juntamente com o coque e os fundentes (calcários e outros).</li> </ul>
<b>Aciaria</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O ferro-gusa líquido proveniente do Alto-Forno é transportado a estações de pré-tratamento, responsáveis pela sua dessulfuração, e depois é carregado em conversores de oxigênio (BOF), onde é refinado e transformado em aço líquido;</li> <li>• Em seguida, o aço líquido é tratado em equipamentos de metalurgia secundária, processo complementar que efetua o ajuste final de sua temperatura, composição química e características físicas, o que proporciona a fabricação de aços de elevado grau de qualidade e pureza.</li> </ul>
<b>Lingotamento Contínuo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É a unidade destinada à transformação do aço líquido em produtos semiacabados sólidos (placas) nas dimensões especificadas;</li> <li>• Etapa final da produção das placas de aço que consiste na solidificação progressiva do aço líquido ao atravessar moldes refrigerados e câmaras de spray de água;</li> <li>• O processo é baseado no vazamento vertical do aço líquido dentro de um molde de cobre refrigerado à água, aberto no topo e na base. O calor é retirado do aço quando da passagem deste material pelo molde, resultando assim na formação de uma pele sólida externa ao veio de aço com resistência suficiente para conter o aço líquido. Depois de sair do molde, o material passa a sofrer pressão do peso da coluna vertical de aço, e um conjunto de suportes define a espessura e largura da placa. Por último, há o corte da placa de acordo com especificação do comprimento do produto final.</li> </ul>

Fonte: elaborado pela autora (2021) com base nas descrições de Silva (2011) e CSP (2016).

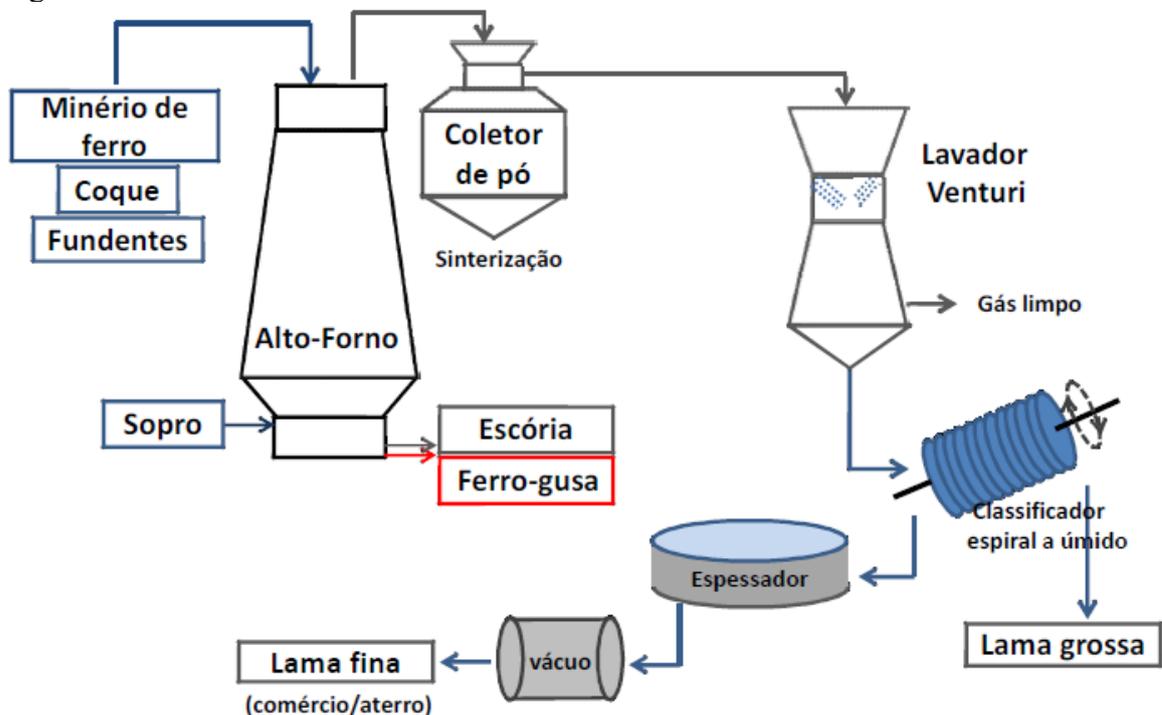
### 3.2.2 Resíduos siderúrgicos

No processo siderúrgico são gerados inúmeros resíduos sólidos, nas mais diversas etapas de processo: pátio de matérias-primas, coqueria, sinterização, alto-forno, aciaria, lingotamento contínuo, e tratamento de água e efluentes. Pode-se classificar tais resíduos em

escórias, lamas, pós (particulados finos), sucatas, carepa e carboquímicos (alcatrão de hulha bruto, enxofre líquido, óleos aromáticos leves BTX - benzeno, tolueno e xileno, entre outros) (CSN, 2017).

Importante salientar a diferença entre esses tipos de resíduo: pó, lama e escória. Para esse fim, se faz necessário conhecer o fluxograma dos processos de cada etapa. Para ilustrar essa diferença, a Figura 4 retrata o fluxograma da etapa de redução do processo siderúrgico de uma usina integrada. Nessa figura é possível visualizar o pó e a lama resultantes do sistema do despoeiramento dos gases, e a escória cuja geração está atrelada ao processo de produção do ferro-gusa.

Figura 4 – Fluxograma da etapa de redução do processo siderúrgico de uma siderúrgica integrada



Fonte: Santos (2013).

Na etapa de redução, há a geração no Alto-Forno de resíduos como a escória, as lamas e pós dos sistemas de despoeiramento primário e secundário. Os pós são captados: (1) no sistema primário de tratamento dos gases do topo do Alto-Forno, composto por dispositivos de despoeiramento a seco, como pode ser observado na Figura 4 (coletor de pó), como coletores gravitacionais do tipo ciclone, defletores, captadores de partículas, precipitadores eletrostáticos, etc.; (2) nos exaustores do sistema secundário de despoeiramento, durante a etapa de vazamento do gusa (corrida), sendo posteriormente dispostos em locais adequados, ou encaminhados para

sinterização; (3) no sistema de despoeiramento da casa de estocagem (transferência, carregamento e descarregamento dos silos de matérias-primas); (4) em outros setores de geração, como o pó do sistema de despoeiramento da oficina de manutenção de carro torpedo (AMORIM, 2010; SÃO PAULO, 2014).

Conforme Figura 4, as partículas mais finas, que ainda permanecem no gás, após a passagem pelo sistema coletor de pó, são removidas em lavadores (na Figura 4 é do tipo Venturi), nos quais o gás é submetido a sprays de água (JAIN et al., 2003b). Dessa forma, as lamas de Alto-Forno são geradas no tratamento dos gases do Alto-Forno, através de despoeiramento por via úmida (por exemplo, lavador de gases) e são compostas, principalmente, por água, carbono e óxidos de ferro, silício, alumínio, cálcio e magnésio, além de compostos tóxicos dissolvidos, como fenóis, cianetos e amônia (SANTOS, 2010).

A escória é o resultado da fusão do material inerte do minério (ganga), dos fundentes e das cinzas do coque ou carvão que, sob altas temperaturas, reagem entre si gerando silicatos ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ;  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) ou aluminatos ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ; etc.). Ganga, por sua vez, é composta por certos óxidos presentes no minério que se fundem, ao longo do processo de redução, produzindo a escória. A escória é separada do ferro-gusa e do aço líquido por diferença de densidade; os óxidos são mais leves, por isso que a escória é menos densa (SILVA, 2011). Escórias são geradas na Aciaria, no Alto-Forno e no Lingotamento Contínuo.

O Quadro 4 apresenta os 8 resíduos siderúrgicos investigados na presente pesquisa, uma breve descrição sobre o resíduo ou sua geração, e a etapa geradora.

Quadro 4 – Descrição sobre os resíduos siderúrgicos investigados e etapa geradora  
(Continua)

<b>Código</b>	<b>Resíduo siderúrgico</b>	<b>Descrição</b>	<b>Etapas geradora</b>
1	Pó do sistema de despoeiramento do Reator Kanbara (KR)	O Reator Kanbara (KR) é uma estação de pré-tratamento do ferro-gusa, responsável pela sua dessulfuração. Essa etapa é anterior ao conversor de oxigênio.	Aciaria
2	Pó de despoeiramento do precipitador eletrostático do conversor de oxigênio	O conversor de oxigênio é conhecido também como processo Linz-Donawitz (LD), em inglês, <i>Basic Oxygen Furnace</i> (BOF). O precipitador eletrostático é o responsável pela limpeza dos efluentes gasosos.	Aciaria

Quadro 4 – Descrição sobre os resíduos siderúrgicos investigados e etapa geradora  
(Conclusão)

<b>Código</b>	<b>Resíduo siderúrgico</b>	<b>Descrição</b>	<b>Etapa geradora</b>
3	Pó do despoeiramento da casa de corrida do Alto-Forno	A área onde está localizado o canal que conduz o ferro-gusa a altas temperaturas até o local de resfriamento é denominada casa ou ala de corrida. Esse sistema de despoeiramento objetiva a captação e tratamento para remoção do material particulado oriundo do vazamento do ferro-gusa dos fornos e carregamento dos carros torpedo. Esse material, usualmente, é coletado por sistemas exaustores, aglomerando, dessa maneira, o resíduo (pó) em questão.	Alto-Forno
4	Pó do despoeiramento da casa de estocagem do Alto-Forno	Esse sistema de despoeiramento é responsável pela captação e tratamento para remoção do material particulado resultante dos processos de transferência, carregamento e descarregamento dos silos de matérias-primas.	Alto-Forno
5	Lama de Alto-Forno (LAF)	Lama constituída por um pó bastante fino, removido por processos de lavagem úmida dos gases do Alto-Forno.	Alto-Forno
6	Pó do ciclone de tratamento do gás do Alto-Forno	Os pós são captados no sistema primário de tratamento dos gases do topo do Alto-Forno, composto na maioria das vezes por um coletor gravitacional do tipo ciclone.	Alto-Forno
7	Carepa de placa do Lingotamento Contínuo	A placa de aço no processo de solidificação desenvolve uma crosta (superfície escura e escamosa). Essa crosta é retirada e denominada carepa de placa.	Lingotamento Contínuo
8	Pó de despoeiramento do precipitador eletrostático da sinterização	Sistema que se destina à exaustão e captação de material particulado produzido na máquina de produção de sinter. O precipitador eletrostático é o responsável pela limpeza dos efluentes gasosos.	Sinterização

Fonte: elaborado pela autora (2021) com base nas descrições de Silva (2011) e São Paulo (2014).

### 3.2.3 Aplicações de resíduos siderúrgicos no tratamento de efluentes

Resíduos siderúrgicos podem ser aplicados a diversos tipos de reuso. Recentemente, Naidu, Sheridan e Van Dyk (2020) publicaram uma revisão sobre os usos atuais e potenciais da escória de aciaria, classificando-os em três categorias: (1) material de construção; (2) recuperação de metais presentes no resíduo; e (3) aplicações ambientais. De acordo com esse

artigo, as aplicações ambientais foram categorizadas em: (1) reagente na estabilização/solidificação de resíduos por meio de geopolimerização, para imobilização de poluentes; (2) captura e armazenamento/sequestro de carbono; (3) mitigação das emissões de gases de aterro; (4) *wetlands* construídos; (5) enriquecimento e tratamento do solo; e (6) tratamento de efluentes, conforme Quadro 5.

Quadro 5 – Aplicações ambientais de escórias siderúrgicas de aciaria  
(Continua)

<b>Aplicação ambiental</b>	<b>Título de pesquisa relacionada</b>	<b>Referência</b>	<b>País</b>
<b>(1) Reagente na estabilização/solidificação de resíduos por meio de geopolimerização, para imobilização de poluentes</b>	<i>Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers</i>	Fernández Pereira et al. (2009)	Espanha e Bélgica
<b>(2) Captura e armazenamento/sequestro de carbono</b>	<i>CO<sub>2</sub> sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature</i>	Bonenfant et al. (2008)	Canadá e Estados Unidos
<b>(3) Mitigação das emissões de gases de aterro</b>	<i>CO<sub>2</sub> sequestration using BOF slag: application in landfill cover</i>	Reddy et al. (2018)	Estados Unidos
<b>(4) Wetlands construídos</b>			
<b>(4.1) Remoção de fosfato</b>	<i>Basic Oxygen Furnace steel slag aggregates for phosphorus treatment. Evaluation of its potential use as a substrate in constructed wetlands</i>	Blanco et al. (2016)	Espanha e França
<b>(4.2) Wetlands construídos flutuantes</b>	<i>An ecological floating-bed made from dredged lake sludge for purification of eutrophic water</i>	Hu et al. (2010)	China
<b>(5) Enriquecimento e tratamento do solo</b>			
<b>(5.1) Fertilizante</b>	<i>Steelmaking slag for fertilizer usage</i>	Ito (2015)	Japão
<b>(5.2) Lixiviado como água para irrigação de uvas para vinho</b>	<i>BOF Slag leachate as Wine Grape Irrigation Water</i>	Lategan e Grubb (2018)	África do Sul
<b>(5.3) Tratamento de solos contaminados</b>	<i>Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag</i>	Tsai e Kao (2009)	Taiwan

Quadro 5 – Aplicações ambientais de escórias siderúrgicas de aciaria  
(Conclusão)

<b>Aplicação ambiental</b>	<b>Título de pesquisa relacionada</b>	<b>Referência</b>	<b>País</b>
<b>(5.4) Tratamento de solos salinizados</b>	<i>Exchangeable Sodium Percentage decrease in saline sodic soil after Basic Oxygen Furnace Slag application in a lysimeter trial</i>	Pistocchi et al. (2017)	Itália
<b>(5.5) Armazenamento de energia térmica</b>	<i>Natural and by-product materials for thermocline-based thermal energy storage system at CSP plant: Structural and thermophysical properties</i>	Grosu et al. (2018)	Espanha e Marrocos
<b>(6) Tratamento de efluentes</b>	<i>Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency</i>	Islam e Patel (2011)	Índia

Fonte: elaborado pela autora (2021) com base nas descrições de Naidu, Sheridan e Van Dyk (2020)

Vale salientar que tais categorias e aplicações ambientais apresentadas no Quadro 5 para escórias de aciaria também podem ser verificadas para outros tipos de resíduos provenientes da indústria siderúrgica.

Nesse cenário, considerando a importância de conhecer as aplicações voltadas para o tratamento de efluentes, foi realizada uma investigação sobre estudos voltados para a pesquisa de três importantes resíduos siderúrgicos: escória, pó e lama de Alto-Forno. As principais aplicações desses resíduos são no tratamento/remoção de: metais pesados, pesticidas, fenóis e compostos fenólicos, surfactantes, corantes, compostos orgânicos clorados, desreguladores endócrinos, emulsões oleosas, efluentes de mineração, sulfatos, águas contaminadas com hidrocarbonetos halogenados, fósforo e fosfato, e antibióticos, conforme referências elencadas no Quadro 6. Neste quadro encontram-se as referidas aplicações no tratamento de efluentes, sendo especificada para cada aplicação: uma pesquisa relacionada, o processo de tratamento empregado e o resíduo utilizado.

Quadro 6 – Aplicações da escória, lama e pó de Alto-Forno no tratamento de efluentes  
(Continua)

<b>Efluente/ Poluente</b>	<b>Título de pesquisa relacionada</b>	<b>Referência</b>	<b>Processo de tratamento</b>	<b>Resíduo siderúrgico</b>	<b>País</b>
<b>Metais pesados</b>	<i>Sorption of heavy metals on blast furnace sludge</i>	López-Delgado, Pérez e López (1998)	Adsorção	Lama de Alto-Forno	Espanha
<b>Pesticidas</b>	<i>Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes</i>	Gupta et al. (2006)	Adsorção	Escória, lama e pó de Alto-Forno	Índia
<b>Fenóis e compostos fenólicos</b>	<i>Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low-cost adsorbents</i>	Bhatnagar (2007)	Adsorção	Escória, lama e pó de Alto-Forno	Índia
<b>Surfactantes</b>	Uso do resíduo siderúrgico na adsorção e peroxidação catalítica de surfactante aniônico	Rioja (2009)	Adsorção/ Fenton Homogêneo/ Fenton Heterogêneo	Pó de Alto-Forno	Brasil
<b>Corantes</b>	Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes	Amorim (2010)	Adsorção/ Fenton Modificado/ Fenton Heterogêneo	Pó de Alto-Forno	Brasil
<b>Compostos orgânicos clorados e desreguladores endócrinos</b>	<i>Effect of blast furnace dust on the degradation of chlorinated organic and endocrine disrupting compounds</i>	Chang et al. (2013)	Mecanismos de degradação/ Adsorção	Pó de Alto-Forno	Japão e Coréia do Sul
<b>Emulsões oleosas</b>	<i>Efficient demulsification of wastewater by steel furnace dust with amphiphilic and surface charge properties</i>	Andrade et al. (2015)	Adsorção	Pó de Alto-Forno	Brasil

Quadro 6 – Aplicações da escória, lama e pó de Alto-Forno no tratamento de efluentes  
(Conclusão)

<b>Efluente/ Poluente</b>	<b>Título de pesquisa relacionada</b>	<b>Referência</b>	<b>Processo de tratamento</b>	<b>Resíduo siderúrgico</b>	<b>País</b>
<b>Efluentes de mineração</b>	<i>Simultaneous removal of Ni(II), As(III), and Sb(III) from spiked mine effluent with metakaolin and blast-furnace-slag geopolymers</i>	Luukkonen et al. (2016)	Adsorção	Escória de Alto-Forno	Finlândia
<b>Sulfato</b>	<i>Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymer</i>	Runtti et al. (2016)	Adsorção	Geopolímero de escória de Alto-Forno modificado	Finlândia
<b>Águas contaminadas com hidrocarbonetos halogenados</b>	<i>Use of by-products from integrated steel plants as catalysts for the removal of trichloroethylene from groundwater</i>	Gonzalez-Olmos et al. (2018)	Fenton-Like/Barreiras Reativas Permeáveis	Lama de Alto-Forno, escória de Aciaria e cinzas de coque	Espanha
<b>Fósforo e fosfato</b>	<i>Investigation of phosphate removal capability of blast furnace slag in wastewater treatment</i>	Yasipourtehrani, Strezov e Evans (2019)	Adsorção	Escória de Alto-Forno	Austrália
<b>Antibióticos</b>	<i>Reinforce of hydrotalcite-like loaded TiO<sub>2</sub> composite material prepared by Ti-bearing blast furnace slag for photo-degradation of tetracycline</i>	Song et al. (2020)	Adsorção/ Fotocatálise UV	Compósito de hydrotalcite-like carregado com TiO <sub>2</sub> , preparado a partir de escória de Alto-Forno	China

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Interessante observar que nessas diversas pesquisas os resíduos siderúrgicos foram investigados quanto à sua potencialidade como adsorventes e catalisadores, mas vale destacar que também possuem aplicabilidade como agentes redutores e oxidantes. Amorim et al. (2012) investigaram a modificação do pó de Alto-Forno para obtenção de fases de ferro ativas para redução de Cr(VI) a Cr(III). Além disso, considerando que resíduos siderúrgicos são ricos em óxidos de ferro podem ter potencialidade como oxidantes, como se pode constatar no trabalho de Nansheng, Tao e Shizhong (1996), que embora não tenham estudado resíduos siderúrgicos, verificaram que complexos de óxido/hidróxidos de ferro, Fe (III)-OH, foram capazes de oxidar as moléculas dos corantes, através da produção de radicais hidroxila pela fotoativação.

No campo do tratamento de efluentes, alguns dos trabalhos estudaram resíduos siderúrgicos sem modificações, enquanto outras pesquisas realizaram modificações na estrutura físico-química e morfológica destes materiais. Inclusive há estudos cujo principal escopo é a síntese de novos materiais a partir da modificação destes resíduos, a exemplo de Zhang et al. (2013), que sintetizaram um novo catalisador contendo escória de Alto-Forno em sua composição para tratamento de efluentes contaminados por corantes. Existem também pesquisas que objetivaram extrair e recuperar substâncias de valor comercial, como por exemplo no artigo de Siedlecka (2020), que investigou o uso dos produtos gerados durante a lixiviação ácida da lama de Aciaria, e obteve como resultado um concentrado de sulfato ferroso heptahidratado, que pode ser utilizado como aditivo para redução de cromo no cimento, aditivo para fertilizantes ou como coagulante no processo de tratamento de efluentes.

Na área da adsorção, uma grande variedade de adsorventes de baixo custo provenientes de diversos setores, como o agrícola, o doméstico e o industrial, vêm sendo investigada devido à sua capacidade de remover vários tipos de poluentes da água e de efluentes. Atualmente, esses subprodutos apresentam problemas de descarte devido ao seu volume, toxicidade ou natureza física (GISI et al., 2016). A utilização desses resíduos como adsorventes de baixo custo resulta em diversas vantagens, tais como: o volume de resíduos demandando disposição final pode ser reduzido; parcela desses resíduos terá sua disposição final postergada; o adsorvente de baixo custo, se desenvolvido, constitui uma aplicação mais nobre do que a simples recirculação interna; e pode contribuir na redução da poluição a um custo razoável. A seguir, serão revisados aspectos relevantes sobre o processo de adsorção.

Entre os resíduos da indústria siderúrgica, a escória, o pó e a lama de Alto-Forno foram os mais investigados com referência à sua aplicabilidade em processos de adsorção no tratamento de efluentes (GISI et al., 2016). Com base na literatura, sabe-se que o pó de Alto-Forno é uma mistura de óxidos, cujos principais elementos são os óxidos de ferro e finos de

carvão ou coque, além de conter silício, cálcio, magnésio e outros óxidos em menor quantidade (AMORIM, 2010). Também é comprovada a eficiência de resíduos como as lamas de Alto-Forno e Aciaria que, em virtude da rica composição em óxidos de ferro e carbono, possuem propriedades favoráveis à adsorção de compostos orgânicos (SANTOS, 2013). A predominância de tais elementos nas partículas dos resíduos favorece a adsorção, por meio de mecanismos como ligações químicas, troca de ligantes e interações eletrostáticas e hidrofóbicas (STUMM, 1992). Vale salientar a importância não apenas dos óxidos de ferro, mas também de outros óxidos e compostos presentes nesses materiais, que justificam a sua eficiência como adsorventes.

### **3.3 Adsorção**

#### **3.3.1 Princípios básicos**

A adsorção é um processo de transferência de massa, que estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação desses componentes dos fluidos (NASCIMENTO et al., 2020).

Hu e Xu (2020) descreveram o processo de adsorção e sua classificação. De acordo com esses autores, a adsorção ocorre porque as moléculas ou átomos da superfície sólida do adsorvente possuem energia superficial residual devido a forças desequilibradas. Quando algumas substâncias colidem com a superfície sólida, elas são atraídas por essas forças desequilibradas e permanecem na superfície sólida. De acordo com as diferentes forças envolvidas, o processo pode ser classificado em duas categorias: adsorção física ou química (Quadro 7). A adsorção química ou quimissorção inclui a formação e destruição de ligações químicas, e é caracterizada por uma maior absorção ou liberação de calor de adsorção, e a energia de ativação necessária também é maior. A adsorção física ou fisissorção, a seu turno, é resultado da interação de forças intermoleculares (que podem ser atribuídas às forças de Van der Waals), e é geralmente conduzida a baixas temperaturas, taxa de adsorção rápida, baixo calor de adsorção e de forma não seletiva. Como o efeito da atração intermolecular é fraco na fisissorção, a estrutura das moléculas do adsorvato dificilmente muda, a energia de adsorção é baixa e a substância adsorvida é facilmente separada. A adsorção física e a adsorção química geralmente ocorrem de forma conjunta, e nas tecnologias de tratamento de efluentes, a adsorção é uma combinação desses vários tipos de processos adsorptivos. Fatores como tipo de adsorvente

e de adsorvato determinam qual processo exercerá um papel predominante.

Quadro 7 – Comparação entre adsorção física e química

<b>Critério de comparação</b>	<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
<b>Força de adsorção</b>	Forças de Van der Waals	Forças oriundas de ligações químicas
<b>Seletividade</b>	Não seletiva	Seletiva
<b>Camada de adsorção</b>	Camada única ou múltiplas camadas	Múltiplas camadas
<b>Calor de adsorção</b>	Baixo	Elevado
<b>Taxa de adsorção</b>	Rápida	Lenta
<b>Estabilidade</b>	Instável	Estável

Fonte: Hu e Xu (2020).

A adsorção apresenta como vantagens: baixo custo de operação; elevada eficiência no tratamento de efluentes; oferece flexibilidade no projeto e operação; em muitos casos, produzirá um efluente tratado de alta qualidade; quando reversível, os adsorventes podem ser regenerados pelo processo de dessorção adequado (FU; WANG, 2011). No entanto esse processo também apresenta algumas desvantagens, tais como: a logística envolvida no transporte de grandes volumes de materiais adsorventes; a área necessária para instalação das colunas ou dos tanques de adsorção; a regeneração de determinados adsorventes pode não ser viável, resultando na necessidade de sua substituição, com custos potencialmente elevados; disposição final adequada após exaustão como resíduo perigoso devido à presença de contaminantes tóxicos (METCALF; EDDY, 2016).

### 3.3.2 Variáveis interferentes no processo de adsorção

Foi realizada uma investigação dos estudos de adsorção que usaram três importantes resíduos siderúrgicos: escória, pó e lama de Alto-Forno, na adsorção de corantes têxteis. A Tabela 2 é uma compilação das principais informações desses trabalhos: o tipo de resíduo e se este foi modificado ou ativado; o tipo de corante; se o efluente estudado foi real ou sintético; se a otimização realizada foi multivariada; as principais variáveis do processo de adsorção e seus respectivos valores; e a remoção e/ou capacidade de adsorção ( $q_e$ ). Os 11 trabalhos encontrados foram: Ramakrishna e Viraraghavan (1998), Jain et al. (2003a), Gupta et al. (2003), Jain et al. (2003b), Bhatnagar e Jain (2005), Amorim (2010), Taha e Mosaed (2010), Genc e Oguz (2010), Malina e Rađenović (2015), Santos et al. (2015), Amaral et al. (2016).

Entre os trabalhos desenvolvidos até o momento, nenhum investigou a adsorção em resíduos siderúrgicos do corante índigo blue presente em efluentes reais. Vale salientar que o tratamento de efluentes reais já constitui uma imensa contribuição, tendo em vista o caráter desafiador e complexo quando se trabalha com efluentes que não foram sintetizados em laboratório. Além disso, entre esses trabalhos, os que otimizaram o processo de tratamento realizaram de forma univariada, o que revela a necessidade de trabalhos que conduzam uma otimização multivariada e multiresposta. A otimização multivariada considera a interação entre as variáveis no processo de adsorção e o efeito que essa interação pode estabelecer nas respostas do processo. E a análise multiresposta é importante pois permite maximizar determinadas respostas (como por exemplo, remoção de cor e matéria orgânica) ou minimizar outras respostas (como presença de subprodutos, metais, íons, entre outros), de forma simultânea, possibilitando que a otimização atinja diversos objetivos ao mesmo tempo.

Tabela 2 – Principais informações de estudos de adsorção usando escória, pó e lama de Alto-Forno na adsorção de corantes  
(Continua)

Adsorvente	Alguma modificação/ativação?	Adsorvato	Estudou efluente real?	Estudou otimização multivariada?	Variáveis do processo de adsorção	Valores das variáveis	Remoção	qe	Referência
Escória de Alto-Forno	Moagem e peneiramento	<i>Basic Blue 9</i> <i>Acid Blue 29</i> <i>Acid Red 91</i> <i>Disperse Red 1</i>	Não	Não	Tempo de equilíbrio	4h ( <i>Basic Blue 9</i> ) 6h ( <i>Acid Blue 29</i> ) 18h ( <i>Acid Red 91</i> ) 7h ( <i>Disperse Red 1</i> )	4,0% (concentração do <i>Basic Blue 9</i> )	1,3 mg·g <sup>-1</sup> ( <i>Disperse Red 1</i> )	Ramakrishna e Viraraghavan (1998)
					Concentração de adsorvente	5 g·L <sup>-1</sup>	46,5% (concentração do <i>Acid Blue 29</i> )		
					pH (valor otimizado)	11 ( <i>Basic Blue 9</i> ) 2 ( <i>Acid Blue 29</i> ) - ( <i>Acid Red 91</i> ) 2 ( <i>Disperse Red 1</i> )	74% (concentração do <i>Acid Red 91</i> )		
					Concentração inicial do adsorvato	50 mg·L <sup>-1</sup>	93,8% (concentração do <i>Disperse Red 1</i> )		
					Temperatura	-			
Lama de Alto-Forno	A lama e o pó passaram por ativação a 400°C, lavagem e secagem; a escória passou por tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para remoção de impurezas, lavagem e secagem.	<i>Ethyl orange</i> <i>Acid yellow 36</i> ( <i>Metanil yellow</i> ) <i>Acid blue 113</i>	Não	Não	Tempo de contato	3h		1,3 mg·g <sup>-1</sup> ( <i>Ethyl orange</i> )	Jain et al. (2003a)
					Concentração de adsorvente	1 g·L <sup>-1</sup>		1,4 mg·g <sup>-1</sup> ( <i>Acid yellow 36</i> )	
					pH	7	-	2,1 mg·g <sup>-1</sup> ( <i>Acid blue 113</i> )	
					Concentração inicial do adsorvato	5,0·10 <sup>-4</sup> M			
Escória de Alto-Forno	Lavagem com água destilada para remover a matéria orgânica e secagem a 200 °C. Ativação a 600 °C por 1 h e peneiramento.	<i>Basic red 9</i>	Não	Não	Tempo de contato	1 h		5,0·10 <sup>-5</sup> mol·g <sup>-1</sup> (T= 30°C)	Gupta et al. (2003)
					Concentração de adsorvente	10 g·L <sup>-1</sup>		6,0·10 <sup>-5</sup> mol·g <sup>-1</sup> (T= 40°C)	
					pH	6	-	6,3·10 <sup>-5</sup> mol·g <sup>-1</sup> (T= 50°C)	
					Concentração inicial do adsorvato	10 <sup>-4</sup> M			
					Temperatura	30, 40 e 50 °C			

Tabela 2 – Principais informações de estudos de adsorção usando escória, pó e lama de Alto-Forno na adsorção de corantes  
(Continuação)

Adsorvente	Alguma modificação/ativação?	Adsorvato	Estudou efluente real?	Estudou otimização multivariada?	Variáveis do processo de adsorção	Valores das variáveis	Remoção	qe	Referência
Escória, Lama e Pó de Alto-Forno	A lama e o pó passaram por ativação a 400°C, lavagem e secagem; a escória passou por tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para remoção de impurezas, lavagem e secagem.	<i>Basic blue 6</i> ( <i>Meldola's blue</i> )	Não	Não	Tempo de equilíbrio	2h	-	<i>Basic blue 6</i> : 3,7 mg·g <sup>-1</sup> (escória) 67,0 mg·g <sup>-1</sup> (lama) 34,0 mg·g <sup>-1</sup> (pó)	Jain et al. (2003b)
		<i>Basic orange 2</i> ( <i>Chrysoidine G</i> )			Concentração de adsorvente	1 g·L <sup>-1</sup>		<i>Basic orange 2</i> : 1,9 mg·g <sup>-1</sup> (escória) 10,1 mg·g <sup>-1</sup> (lama)	
		<i>Basic violet 3</i> ( <i>Crystal violet</i> )			pH	6,5 - 7,5		<i>Basic violet 3</i> : 3,0 mg·g <sup>-1</sup> (escória) 25,0 mg·g <sup>-1</sup> (lama)	
					Concentração inicial do adsorvato	5.10 <sup>-4</sup> M		11,0 mg·g <sup>-1</sup> (pó)	
Escória, Lama e Pó de Alto-Forno	Os resíduos passaram por preparação e peneiramento	<i>Basic Violet 10</i> ( <i>Rhodamine B</i> )	Não	Não	Tempo de equilíbrio	3h	-	<i>Basic Violet 10</i> : 3,4 mg·g <sup>-1</sup> (escória) 10,0 mg·g <sup>-1</sup> (lama) 7,1 mg·g <sup>-1</sup> (pó)	Bhatnagar e Jain (2005)
		<i>Basic Brown 4</i> ( <i>Bismark Brown R</i> )			pH	5,5 - 6,5		<i>Basic Brown 4</i> : 2,7 mg·g <sup>-1</sup> (escória) 8,2 mg·g <sup>-1</sup> (lama)	
					Concentração inicial do adsorvato	-		4,6 mg·g <sup>-1</sup> (pó)	
					Temperatura	25 °C			
Pó de Alto-Forno	Não	<i>Reactive Red 195</i>	Não	Não	Tempo de equilíbrio	30h	100 % (concentração de ambos os corantes)	-	Amorim (2010)
		<i>Reactive Yellow 145</i>			Concentração de adsorvente (valor otimizado)	120 g·L <sup>-1</sup>			
					pH (valor otimizado)	3			
					Concentração inicial do adsorvato	100 mg·L <sup>-1</sup>			
Escória de Alto-Forno	Secagem a 110°C por 24h, moagem e peneiramento com malha de abertura de 125 µm	<i>Merocyanine</i>	Não	Não	Tempo de equilíbrio	3h	-	1,1553 mg·g <sup>-1</sup> (teórico)	Taha e Mosaed (2010)
					Concentração de adsorvente	20 g·L <sup>-1</sup>			
					pH (valor otimizado)	4			
					Concentração inicial do adsorvato	50 - 250 mg·L <sup>-1</sup>			
		Temperatura	Temperatura ambiente						

Tabela 2 – Principais informações de estudos de adsorção usando escória, pó e lama de Alto-Forno na adsorção de corantes  
(Conclusão)

Adsorvente	Alguma modificação/ativação?	Adsorvato	Estudou efluente real?	Estudou otimização multivariada?	Variáveis do processo de adsorção	Valores das variáveis	Remoção	qe	Referência
Escória de Alto-Forno	Peneiramento com malha de abertura de 250 µm e secagem a 105 °C por 24 h	<i>Acid Red 183</i> <i>Acid Yellow 99</i>	Não	Não	Tempo de contato	30h	Quase nenhuma remoção (valores não informados)	<i>Acid Red 183:</i> 0,5 mg·g <sup>-1</sup> (para Ci de 20 mg·L <sup>-1</sup> ) 1,0 mg·g <sup>-1</sup> (para Ci de 50 mg·L <sup>-1</sup> ) 0,6 mg·g <sup>-1</sup> (para Ci de 100 mg·L <sup>-1</sup> )	Genc e Oguz (2010)
					Concentração de adsorvente	10 g·L <sup>-1</sup>		<i>Acid Yellow 99:</i> 0,8 mg·g <sup>-1</sup> (para Ci de 10 mg·L <sup>-1</sup> ) 2,1 mg·g <sup>-1</sup> (para Ci de 50 mg·L <sup>-1</sup> ) 3,2 mg·g <sup>-1</sup> (para Ci de 100 mg·L <sup>-1</sup> )	
Lama de Alto-Forno	Não	<i>Methylene blue</i>	Não	Não	Tempo de equilíbrio	2h	-	10,33 mg·g <sup>-1</sup> (para Ci de 20 mg·L <sup>-1</sup> )	Malina e Radenović (2015)
					Concentração de adsorvente	1,5 g·L <sup>-1</sup>		41,18 mg·g <sup>-1</sup> (para Ci de 60 mg·L <sup>-1</sup> )	
Lama e pó de Alto-Forno	Secagem da lama a 60 °C por 2 h antes de serem utilizadas como adsorventes. O pó foi utilizado sem qualquer tratamento	<i>Reactive Red 195</i>	Não	Não	Concentração de adsorvente	60 g·L <sup>-1</sup>	> 90% (cor para ambos os resíduos)	0,49 mg·g <sup>-1</sup> (Pó de Alto-Forno)	Santos et al. (2015)
					pH	3			
Pó siderúrgico	Não	<i>Basic Violet 3</i>	Não	Não	Concentração inicial do adsorvato	100 mg·L <sup>-1</sup>	90% (concentração de corante)	-	Amaral et al. (2016)
					Tempo de equilíbrio	2,92h			
Pó siderúrgico	Não	<i>Basic Violet 3</i>	Não	Não	Concentração de adsorvente (valor otimizado)	2,33 g·L <sup>-1</sup>	90% (concentração de corante)	-	Amaral et al. (2016)
					pH (valor otimizado)	4,75			
Pó siderúrgico	Não	<i>Basic Violet 3</i>	Não	Não	Concentração inicial do adsorvato	1,0.10 <sup>-5</sup> M	90% (concentração de corante)	-	Amaral et al. (2016)
					Temperatura (valor otimizado)	45 °C			

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Para otimizar um processo, o primeiro passo é conhecer as variáveis que interferem nas respostas desse processo. Levando em consideração que os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química, uma série de variáveis influenciam no desempenho do processo de adsorção, envolvendo fatores relacionados às condições operacionais e à natureza do adsorvente e do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2020).

Quanto à natureza do adsorvente, características importantes a serem consideradas são: área superficial, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. No tocante à natureza do adsorvato, variáveis que interferem na eficiência do processo são: polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade. E em relação às condições operacionais, os principais fatores são: temperatura, pH do meio, natureza do solvente, presença de sais inorgânicos, concentração inicial do adsorvato, competição entre adsorvatos, tempo de contato, agitação e dosagem do adsorvente (COONEY, 1999; NASCIMENTO et al., 2020; SAHU; SINGH, 2019). Algumas dessas importantes variáveis serão discutidas a seguir, levando em consideração também os resultados apresentados na Tabela 2.

#### 3.3.2.1. *Tempo de contato*

O tempo de contato é uma variável operacional relevante uma vez que este fator revela o comportamento cinético da adsorção para um certo adsorvente numa determinada concentração inicial de adsorvato (NASCIMENTO et al., 2020), e é estabelecido em função do tempo de equilíbrio (o tempo de contato deve ser maior que o tempo de equilíbrio). A concentração de adsorvato no meio irá decrescer de uma concentração inicial  $C_0$ , até um valor de equilíbrio  $C_e$ , se o tempo de contato for suficientemente longo (REYNOLDS; RICHARDS, 1996). Sendo importante salientar que o tempo de reação dependerá de outras variáveis como temperatura, dosagem do adsorvente e natureza do efluente.

De acordo com a Tabela 2, o tempo de contato utilizado nas pesquisas usando resíduos siderúrgicos na remoção de corantes variou desde 1h até 30h. O que pode ser observado é a necessidade do estudo desse parâmetro em condições mais próximas da realidade. O estudo do equilíbrio utilizando efluentes reais e volumes maiores resultam em tempos de contato mais condizentes com aplicações reais e com a complexidade do efluente.

### 3.3.2.2. *Concentração de adsorvente*

A dosagem ideal de adsorvente é um parâmetro-chave, que afeta a capacidade de adsorção. Para evitar o consumo em excesso de adsorvente, é necessário encontrar uma dosagem ideal. Algumas pesquisas investigaram a influência da dosagem de adsorvente na remoção de corantes, variando a concentração da dosagem do resíduo siderúrgico (AMARAL et al., 2016; AMORIM, 2010). Geralmente, a eficiência de remoção aumenta com o aumento da concentração de adsorvente, devido ao número crescente de sítios ativos acessíveis do adsorvente, e ao aumento da área superficial disponível para interação com os adsorvatos. No entanto acima da dose ótima de adsorvente, a eficiência de remoção dos adsorvatos permanece constante, resultando na presença excessiva de sítios ativos insaturados (POORESMAEIL; NAMAZI, 2020).

Em razões maiores da concentração de adsorvente pela concentração de adsorvato, há uma adsorção superficial muito rápida na superfície do adsorvente que resulta em uma menor concentração de adsorvato na solução. Entretanto uma determinada dose de adsorvente só pode adsorver apenas uma certa quantidade de adsorvato. Com isso, uma diminuição na capacidade de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) pode ser verificada com a utilização de concentrações excessivas de adsorvente (SENTHIL KUMAR et al., 2010).

De acordo com a Tabela 2, a concentração do adsorvente variou desde 1 até  $120 \text{ g L}^{-1}$ , demonstrando a considerável variação da dosagem necessária a depender do tipo de corante e de sua concentração no meio, além de outros fatores intervenientes. Vale salientar que esses estudos trabalharam com efluentes sintéticos, consistindo na maioria das vezes no corante diluído em água destilada ou deionizada. Porém a complexidade de efluentes têxteis é muito maior, incluindo a presença de inúmeras substâncias que conferem cor e carga orgânica ao efluente, que devem ser consideradas na determinação da concentração ideal de adsorvente, em virtude da influência que exercem na eficiência da adsorção.

### 3.3.2.3. *pH*

O pH do meio é uma variável interferente na eficiência de adsorção devido à sua influência nas propriedades da superfície do adsorvente, e à ionização ou dissociação das moléculas presentes no efluente a ser tratado (SAHU; SINGH, 2019).

Nesse aspecto, um parâmetro importante do adsorvente é o chamado ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), que representa o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja

nula, e é uma medida da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. Para valores de pH abaixo do  $pH_{pcz}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH acima do  $pH_{pcz}$ , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (PASHAI GATABI; MILANI MOGHADDAM; GHORBANI, 2016). Em vista disso, a adsorção de corantes aniônicos é favorecida em valores de  $pH_{meio} < pH_{pcz}$ , enquanto a adsorção de corantes catiônicos é facilitada  $pH_{meio} > pH_{pcz}$ . Isso se explica porque em pH inferior ao valor de  $pH_{pcz}$ , as espécies  $H^+$  interagem com os grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tornando-a inadequada para a adesão de cátions. Entretanto em pH superior ao valor de  $pH_{pcz}$ , a superfície adsorvente torna-se desprotonada pela presença dos íons  $OH^-$ , facilitando a interação com espécies catiônicas (TONG; KASSIM; AZRAA, 2011). Portanto, esse parâmetro é importante pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato.

Pode-se verificar, por meio da Tabela 2, que o pH do meio foi ajustado desde valores extremamente baixos (2) até extremamente elevados (11), variando conforme o tipo de corante alvo e o tipo de resíduo siderúrgico utilizado como adsorvente. Nesse aspecto, é necessário considerar que o efluente têxtil em estudo é constituído não apenas por corantes, mas por inúmeras substâncias. Alguns produtos adicionados no processo produtivo da indústria têxtil em estudo são: soda cáustica, surfactantes, sequestrantes, corantes (índigo blue - corante principal-, preto sulfuroso), pigmentos, amido, fixadores, entre outros. Portanto, estão presentes substâncias catiônicas, aniônicas e neutras (em termos de carga elétrica superficial predominante), sendo necessário que a faixa de investigação do pH do meio nos experimentos de otimização abranja valores abaixo e acima do  $pH_{pcz}$  do adsorvente, a fim de determinar o pH mais favorável para a remoção de matéria orgânica e cor, que são os objetivos principais dessa pesquisa.

#### 3.3.2.4. *Temperatura*

Entre os estudos de adsorção de corantes usando resíduos siderúrgicos, Amaral et al. (2016) e Gupta et al. (2003) estudaram o efeito da temperatura e concluíram que houve um aumento na eficiência de adsorção com o aumento da temperatura. Isso porque, provavelmente, a temperatura aumenta a energia cinética de todas as partículas em solução, o que aumenta a taxa de difusão; além disso, em temperaturas mais altas ocorre a diminuição da viscosidade da solução, algo que também pode contribuir para uma melhor taxa de difusão (COONEY, 1999).

Entretanto esses autores alertaram que o efeito da temperatura é positivo até um certo limite, pois acima de 45 °C houve decomposição ou reação do corante com a fase sólida, possivelmente devido à reação de hidrólise ocasionada pelas elevadas temperaturas, mesmo em pH moderado.

Acima de certo limite de temperatura, aumentar a temperatura diminui a eficiência da adsorção, isso porque as moléculas adsorvidas adquirem maior energia vibracional e, por isso, ficam mais propensas à dessorção da superfície do adsorvente (COONEY, 1999).

A condução de experimentos em temperatura ambiente foi a adotada pela maioria dos estudos de adsorção usando resíduos siderúrgicos para a remoção de corantes (Tabela 2).

### 3.3.3 Cinética de adsorção

Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química e controle da difusão (ALKAN; DEMIRBAŞ; DOĞAN, 2007).

Os modelos empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem. Entretanto o mecanismo do processo de adsorção pode ser melhor explicado empregando-se os modelos da difusão intrapartícula, entre os quais se destacam o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris e o modelo cinético de Boyd (NASCIMENTO et al., 2020). As equações a seguir têm como referência o livro “Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais” escrito por Nascimento et al. (2020).

#### 3.3.3.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela equação de pseudoprimeira ordem, é dada pela Equação (2):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Após a integração da Equação (2) e aplicando-se condições de contorno:  $q_t=0$ ,  $t=0$ ; quando  $q_t=q_t$ ,  $t=t$ , obtém-se a Equação (3):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (3)$$

Em que:

$q_e$  = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$  = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_1$  = constante da velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

As constantes  $q_e$  e  $K_1$  são determinadas através da plotagem de  $\log(q_e - q_t)$  *versus*  $t$ , podendo ser obtidas a partir dos valores do intercepto e da inclinação da reta.

### 3.3.3.2 Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo cinético de segunda ordem pode ser expresso pela Equação (4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Em que:

$q_e$  = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$  = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_2$  = constante da velocidade de adsorção de pseudosegunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

As constantes  $q_e$  e  $K_2$  podem ser determinadas pela plotagem de  $t/q_t$  *versus*  $t$ , cuja determinação se dá a partir dos valores do intercepto e da inclinação da reta.

### 3.3.3.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

De acordo com a Equação (5) de Weber e Morris, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo:

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (5)$$

$q_t$  = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_d$  = constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ );

$C$  = constante relacionada com a espessura da camada limite e resistência à difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Considerando a curva do gráfico  $q_t$  *versus*  $t^{1/2}$ , o valor de  $K_d$  pode ser obtido a partir da

inclinação e o valor de C da intersecção. O valor de C está relacionado à espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

Ao ajustar o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aos dados experimentais, é comum a geração de vários segmentos lineares. Interpreta-se que esses segmentos representam três etapas de difusão das espécies de adsorvato na partícula adsorvente, descritas a seguir e acordo com (LIAO; WANG, 2018): (1) a primeira região linear representa a etapa de difusão dos compostos até a superfície externa do adsorvente, sendo uma etapa instantânea; (2) na segunda região, a adsorção é gradual, pois a difusão dentro da partícula é controlada por uma velocidade limitante; (3) a terceira região reflete a fase final de equilíbrio, na qual a difusão intrapartícula começa a diminuir por consequência da baixa concentração das espécies em solução.

O modelo de Webber e Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero, então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Porém se o coeficiente linear for diferente de zero, o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme (NASCIMENTO et al., 2020).

#### 3.3.3.4 Modelo de difusão intrapartícula de Boyd

A expressão que simboliza esse modelo é a Equação (6):

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-\pi^2 B_t) \quad (6)$$

Onde, F é obtido pela Equação (7):

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (7)$$

Em que:

$q_t$  = quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo t (mg g<sup>-1</sup>);

$q_e$  = quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo infinito (mg g<sup>-1</sup>);

$B_t$  = função matemática de F.

O valor de  $B_t$  é determinado a partir de duas equações desenvolvidas por Reichenberg (1953), Equações (8) e (9), a depender do valor de  $F$ :

$$\text{Se } F > 0,85, \text{ então } B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (8)$$

$$\text{Se } F < 0,85, \text{ então } B_t = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\left( \pi - \left( \frac{\pi^2 F}{3} \right) \right)} \right)^2 \quad (9)$$

O termo  $B_t$  é calculado para cada valor de  $F$  e, em seguida, os valores resultantes de  $B_t$  são traçados *versus*  $t$  (gráfico de Boyd). Se o gráfico gerar uma reta que passa pela origem, é possível concluir que, para a faixa de tempo especificada, o processo de difusão intraporo é a etapa limitante do processo adsorptivo. A inclinação é igual à constante de  $B$  (constante de Boyd), e o coeficiente de difusão  $D$  é calculado através da Equação (10).

$$B = \frac{(\pi^2 D)}{d^2} \quad (10)$$

Em que:

$D$  = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ );

$d$  = diâmetro médio das partículas (cm);

$B$  = constante de Boyd.

### 3.3.4 *Isotermas de adsorção*

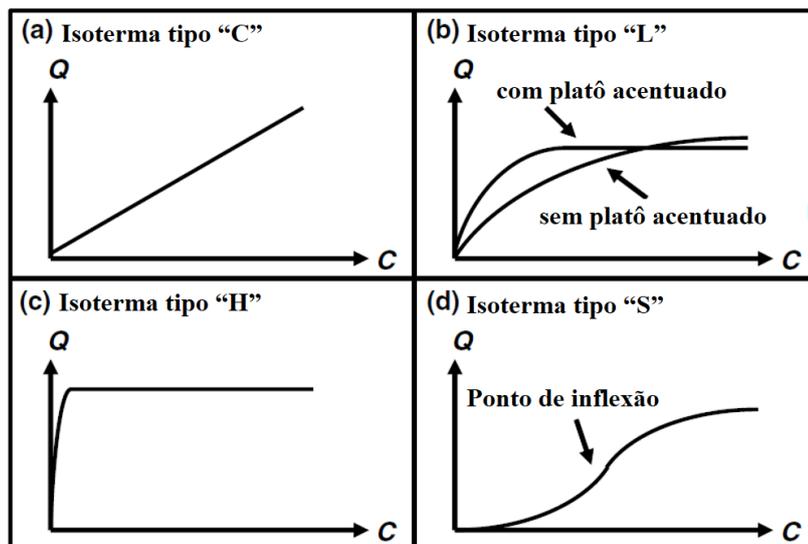
A quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente é estabelecida em função da concentração em solução a uma temperatura constante, e a função resultante é denominada de isoterma de adsorção (METCALF; EDDY, 2016). As isotermas apresentam a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase líquida e nas partículas dos adsorventes a uma determinada temperatura (VIDAL, 2015). O equilíbrio, por sua vez, é alcançado quando a taxa de adsorção das moléculas na superfície do adsorvente é igual a taxa de dessorção. A taxa na qual o processo de adsorção acontece é proporcional à força motriz, que é a diferença entre a quantidade adsorvida a uma concentração específica e a quantidade que pode ser adsorvida naquela concentração. Na concentração de equilíbrio, essa diferença é zero (METCALF; EDDY, 2016).

A aplicação do processo de adsorção no tratamento de efluentes nunca envolve um único

contaminante, porém uma mistura complexa (METCALF; EDDY, 2016). Nesse aspecto, é relevante salientar que as isotermas de adsorção podem ser determinadas para uma mistura heterogênea de contaminantes, a partir de parâmetros como carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO), compostos orgânicos halogenados dissolvidos, compostos que absorvem radiação ultravioleta, entre outros (SNOEYINK; SUMMERS, 1999 apud METCALF; EDDY, 2016). Por esse motivo, para a geração das isotermas na presente pesquisa, será determinada a concentração dos contaminantes por meio do parâmetro COT, a fim de quantificar de uma forma mais representativa a diversidade das substâncias orgânicas presentes.

As curvas das isotermas de adsorção permitem sua classificação quanto ao seu formato, resultando em 4 tipos de isotermas mais comumente observadas (Figura 5), o que pode auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de adsorção. De acordo com Limousin et al. (2007), as isotermas podem ser enquadradas: como do tipo “C”, isotermas lineares que apresentam razão constante entre a concentração do composto em solução e adsorvido, em qualquer concentração; isotermas do tipo “L”, em que a razão entre a concentração do composto em solução e adsorvido diminui quando se aumenta a concentração de soluto, resultando em uma curva côncava; isotermas do tipo “H”, que são um caso particular das isotermas do tipo “L”, em que a inclinação inicial é muito elevada, devido à existência de grande afinidade entre adsorvato e adsorvente; e as isotermas do tipo “S”, representadas por uma curva sigmoideal com um ponto de inflexão.

Figura 5 – Os quatro principais tipos de isotermas



Fonte: Giles, Smith e Huitson (1974) e Limousin et al. (2007).

### 3.3.4.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi desenvolvido considerando que: (1) há um número fixo de pontos de adsorção na superfície do adsorvente, todos com a mesma energia; (2) adsorção é reversível (METCALF; EDDY, 2016); (3) as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; (4) a adsorção ocorre em uma monocamada; e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al., 2020).

A Equação 11 apresenta a isoterma de Langmuir (METCALF; EDDY, 2016):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (11)$$

Em que:

$q_e$ = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$ = constante de equilíbrio ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$ = concentração do adsorvato em solução no equilíbrio após a adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 3.3.4.2 Isoterma de Freundlich

Desenvolvido empiricamente em 1912, o modelo de Freundlich é definido pela Equação 12 (METCALF; EDDY, 2016):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

Em que:

$q_e$ = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_F$ = constante de adsorção de Freundlich [ $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ];

$C_e$ = concentração do adsorvato em solução no equilíbrio após a adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$ = Constante de Freundlich relacionada à heterogeneidade da superfície.

Al-Ghouthi e Da'Ana (2020) recentemente publicaram uma revisão contendo diretrizes para o uso e interpretação de modelos isotérmicos de adsorção. De acordo com esses autores: o modelo de Freundlich descreve um processo adsortivo reversível e não ideal; não se restringe

à formação de monocamadas, sendo possível sua aplicação à adsorção em multicamadas; a adsorção não acontece de forma uniformemente distribuída na superfície do adsorvente, visto que a distribuição da energia na superfície não é uniforme; a adsorção ocorre em superfície heterogênea, uma vez que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos tipos de sítios de adsorção, que possuem diversas energias adsorptivas; existe uma ampla aplicação desse modelo em sistemas heterogêneos, como adsorção de compostos orgânicos ou espécies altamente interativas em peneiras moleculares ou carvão ativado; o modelo não é válido para uma ampla faixa de dados de adsorção.

O parâmetro  $1/n$  relaciona-se à intensidade da adsorção ou heterogeneidade da superfície, indicando a distribuição relativa de energia e a heterogeneidade dos locais de adsorção. Quando  $1/n$  está dentro da faixa  $0 < 1/n < 1$ , a adsorção é favorável; irreversível quando  $1/n = 1$ ; e quando  $1/n$  é maior que 1, o processo de adsorção é desfavorável (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Dada et al. (2012) sugere “adsorção cooperativa” ou adsorção em multicamadas quando  $1/n$  é maior que 1. Giles, Smith e Huitson (1974) explicam a "adsorção cooperativa" (revelada pelas isotermas S): ocorre quando as forças soluto-soluto são mais fortes em relação àquelas entre soluto-substrato, conseqüentemente, uma molécula de soluto é adsorvida de forma mais estável se próxima a outros adsorvatos. Assim, a existência de interações entre as espécies de adsorvatos contribui com o processo de adsorção.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia foi composta por 8 etapas, como ilustrado na Figura 6. Os experimentos foram conduzidos com o efluente real. A etapa 1 resultou na caracterização físico-química do efluente têxtil; a etapa 2 visou à seleção do resíduo siderúrgico de maior eficiência aplicado ao tratamento de efluente têxtil, em termos de remoção de matéria orgânica e cor; a etapa 3 objetivou a obtenção e análise da caracterização físico-química e morfológica do resíduo siderúrgico selecionado; a etapa 4 teve como escopo a otimização da dosagem do resíduo e do pH inicial no processo de tratamento proposto, a fim de maximizar a remoção de matéria orgânica e cor; a etapa 5 envolveu a determinação do tempo de contato ideal de reação; a etapa 6 envolveu a realização de vários experimentos e estudos para compreender os mecanismos de reação envolvidos na interação resíduo/efluente têxtil; a etapa 7 investigou o desempenho do tratamento proposto, incluindo parâmetros exigidos pela legislação ambiental, biodegradabilidade, concentração de metais e toxicidade; e a etapa 8 avaliou a possibilidade de reúso e regeneração térmica do resíduo siderúrgico. Todas essas etapas contribuíram para a avaliação da aplicabilidade do resíduo siderúrgico como reagente de baixo custo para o tratamento de efluente têxtil.

Figura 6 – Etapas de desenvolvimento do presente estudo

<b>Etapa 1</b> Coleta e caracterização do efluente têxtil	▽
<b>Etapa 2</b> Seleção do resíduo siderúrgico	▽
<b>Etapa 3</b> Caracterização do resíduo siderúrgico	▽
<b>Etapa 4</b> Otimização do processo de tratamento	▽
<b>Etapa 5</b> Tempo de contato	▽
<b>Etapa 6</b> Mecanismos de reação	▽
<b>Etapa 7</b> Avaliação do desempenho do tratamento proposto nas condições otimizadas	▽
<b>Etapa 8</b> Reúso e regeneração do resíduo siderúrgico	

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Para os testes de adsorção e dessorção descritos nas seções a seguir, os principais reagentes utilizados estão especificados no Quadro 8 e os principais equipamentos detalhados no Quadro 9.

Quadro 8 – Principais reagentes utilizados nos experimentos de adsorção e dessorção

Nome	Experimento/Utilização	Fórmula molecular	Grau de pureza	Marca
<b>Acetona</b>	Dessorção	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	≥ 99,8 %	Panreac
<b>Ácido Clorídrico</b>	Ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> )	HCl	≥ 37 %	Vetec
<b>Ácido Sulfúrico</b>	Ajuste do pH do efluente têxtil	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	≥ 95 %	Panreac
<b>Cloreto de Sódio</b>	Ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> ) e avaliação da toxicidade	NaCl	≥ 99 %	Neon
<b>Ditionito de sódio</b>	Solução sintética de índigo blue	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	≥ 86 %	Neon
<b>EDTA sal dissódico</b>	Dessorção	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .2H <sub>2</sub> O	≥ 99 %	Vetec
<b>Etanol</b>	Dessorção	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	≥ 99,5 %	Synth
<b>Glicerina</b>	Dessorção	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	≥ 99,9 %	Neon
<b>Hidróxido de Sódio</b>	Ajuste do pH do efluente têxtil/Ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> )/ Solução sintética de índigo blue	NaOH	≥ 97 %	Neon
<b>Índigo blue</b>	Solução sintética de índigo blue	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	≥ 95 %	Sigma-Aldrich

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Quadro 9 – Principais equipamentos utilizados nos experimentos de adsorção e dessorção

Nome	Marca	Modelo/Referência
<b>Analisador de Carbono Orgânico Total</b>	Shimadzu	TOC-L
<b>Balança Analítica Eletrônica</b>	Bioprecisa	FA-2104N
<b>Centrífuga</b>	Eppendorf	5430
<b>Espectrofotômetro UV-Visível</b>	Shimadzu	UV-1800
<b>Mesa agitadora orbital</b>	Marconi	MA140
<b>pHmetro</b>	Hanna	HI 2221

Fonte: elaborado pela autora (2021).

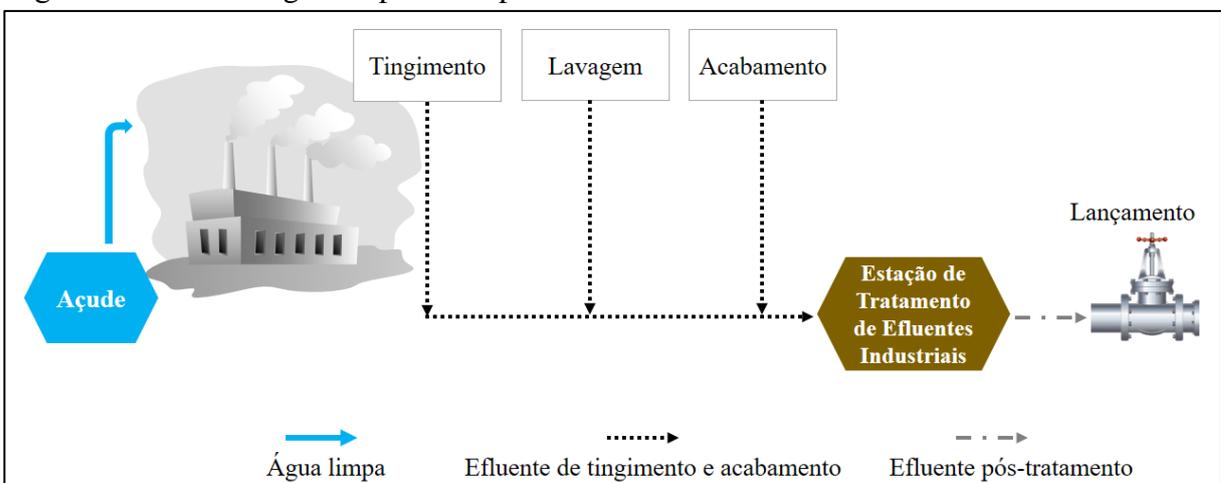
#### 4.1 Etapa 1: Coleta e caracterização do efluente têxtil

A indústria têxtil na qual o efluente foi coletado localiza-se no Ceará, e dedica sua produção à fabricação de 90 % de denim e 10 % de brim. A empresa de grande porte tem uma produção média equivalente a 6.000.000 de metros de tecido acabado/mês e consome cerca de

76 mil m<sup>3</sup> de água mensalmente. A água utilizada pela empresa em seu processo produtivo é outorgada pela Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos (COGERH).

Os produtos adicionados no processo produtivo da indústria têxtil são: soda cáustica, surfactantes, sequestrantes, corantes, pigmentos, amido, fixadores, entre outros. O corante principal é o índigo blue (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A Figura 7 ilustra o caminho das águas limpa e industrial no processo produtivo, destacando-se como usos da água nesse processo: o tingimento, a lavagem e o acabamento de tecidos.

Figura 7 – Fluxo de água no processo produtivo da indústria têxtil em estudo



Fonte: elaborada pela autora (2021).

A Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETEI) é composta pelas seguintes operações e processos de tratamento: peneira rotativa (remoção de sólidos grosseiros); peneira estática (remoção de sólidos finos); tanque de equalização (equalização da carga, neutralização do efluente, resfriamento); tratamento biológico do tipo lodos ativados (apresenta aeradores superficiais e decantador secundário); tratamento físico-químico (descolorante e floculador); e filtro de areia (remoção de compostos remanescentes).

O tratamento do lodo gerado no processo, por sua vez, consiste nas seguintes etapas: caixa de lodo, adensador de lodo e filtro prensa de correia (*belt filter press*).

A vazão de geração do efluente é 100 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> e não há reúso de água na indústria. Desse modo, após o tratamento, o efluente é lançado em sua totalidade na rede de esgoto da concessionária, a Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE). Para tanto, deve atender aos critérios e padrões estabelecidos pela Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (COEMA), nº 2 de 02 de fevereiro de 2017, bem como a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 13 de maio de 2011. O licenciamento ambiental da empresa é emitido pela Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE).

A coleta do efluente de estudo foi realizada na tubulação de saída do tanque de equalização. As amostras foram coletadas em recipientes plásticos de 5L, sendo 20L coletados em agosto de 2018 e 20 L em julho de 2019. A etapa 2 da pesquisa (seleção do adsorvente) foi realizada com as amostras coletadas em 2018, enquanto todas as demais etapas foram realizadas com as amostras da coleta de 2019. Após a coleta, os recipientes foram imediatamente transportados para o laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA), da Universidade Federal do Ceará, onde foram armazenadas a 4 °C para preservação de suas características (APHA; AWWA; WEF, 2012). A caracterização da amostra bruta correspondeu a determinação de parâmetros físico-químicos segundo as metodologias descritas no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 22th* (APHA; AWWA; WEF, 2012), conforme Quadro 10.

Quadro 10 – Parâmetros físico-químicos de caracterização do efluente e respectivos métodos

<b>Parâmetro</b>	<b>Método/Equipamento</b>	<b>Referência</b>
<b>pH</b>	Potenciométrico	APHA 4500-H+B
<b>Condutividade</b>	Potenciométrico	APHA 2510 B
<b>Alcalinidade</b>	Titulação Potenciométrica	APHA 2320 B
<b>Nitrogênio amoniacal</b>	Titulométrico	APHA 4500 - NH <sub>3</sub> C
<b>Dureza total</b>	Titulométrico	APHA 2340 C
<b>Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>)</b>	Respirométrico	APHA 5210 D
<b>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</b>	Refluxo fechado/Método colorimétrico	APHA 5220 D
<b>DBO/DQO</b>	-	-
<b>Carbono Orgânico Total (COT)</b>	Analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu TOC-L)	APHA 5310 B
<b>Metais</b>	Espectrofotômetro de Absorção Atômica	APHA 3111B
<b>Íons</b>	Cromatógrafo de íons	APHA 4110
<b>Cálcio</b>	Titulométrico do EDTA	APHA 3500-Ca B
<b>Toxicidade</b>	Fitotoxicidade (Cucumis sativus)	Adaptado de Zucconi et al. (1981)
<b>Cor</b>	Número de cor/ Espectrofotômetro UV-Visível da Shimadzu (modelo UV-1800)	Primo; Rivero; Ortiz (2008)
<b>Concentração do corante índigo blue</b>	Curva de calibração/ Espectrofotômetro UV-Visível da Shimadzu (modelo UV-1800)	-

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Dentre os parâmetros físico-químicos de caracterização do efluente, selecionou-se dois

parâmetros de grande relevância para o tratamento de efluentes têxteis, a matéria orgânica presente em termos de COT e a cor, representando assim as respostas experimentais das etapas posteriores.

O número de cor (NC) definido na Equação 13 foi usado para caracterizar a cor e baseia-se na determinação do coeficiente de absorção espectral (*Spectral Absorption Coefficient- SAC*, em  $\text{cm}^{-1}$ ), na faixa do visível, nos comprimentos de onda de 436 nm, 525 nm e 620 nm. O SAC foi calculado pelo valor da absorbância (Abs) de uma célula de espessura  $l$  (cm) usando a Equação 14 (KRULL; DÖPKENS, 2004). O valor da absorbância foi determinado a partir de um espectrofotômetro UV-Vis.

$$NC = \frac{SAC_{436}^2 + SAC_{525}^2 + SAC_{620}^2}{SAC_{436} + SAC_{525} + SAC_{620}} \quad (13)$$

$$SAC = \frac{Abs}{l} \quad (14)$$

Para determinação da concentração do corante principal, o índigo blue, foi construída uma curva relacionando absorbância e concentração do corante. A solução de trabalho constituiu-se de uma mistura de corante índigo blue (Aldrich, ~ 95 %), NaOH (Neon, P.A.) e ditionito de sódio (Neon, P.A.), de acordo com a receita estabelecida por Shore (1995 apud ROY CHOUDHURY, 2017). Os padrões foram feitos em duplicata, pH do meio entre 10,0 - 10,5, a partir dos procedimentos descritos por Roy Choudhury (2017) (Tabela 3). Após a determinação da absorbância dos padrões no comprimento de onda de maior absorbância (670 nm) usando espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu (modelo UV-1800), plotou-se a curva de calibração.

Tabela 3 – Padrões da curva de calibração do corante índigo blue

<b>Padrão</b>	<b>Concentração do corante (mg L<sup>-1</sup>)</b>
1	10
2	20
3	30
4	40
5	50

Fonte: elaborada pela autora (2021).

## 4.2 Etapa 2: Seleção do resíduo siderúrgico

Nesta etapa foram conduzidos, em triplicata, ensaios de tratamento do efluente têxtil utilizando 8 resíduos siderúrgicos, gerados em diferentes etapas do processo siderúrgico (Quadro 11).

Quadro 11 – Resíduos siderúrgicos a serem investigados e respectivas etapas de geração dentro do processo siderúrgico

Código	Resíduo siderúrgico	Etapa de geração
1	Pó do sistema de despoeiramento do Reator Kanbara (KR)	Aciaria
2	Pó de despoeiramento do precipitador eletrostático do conversor de oxigênio	Aciaria
3	Pó do despoeiramento da casa de corrida do Alto-Forno	Alto-Forno
4	Pó do despoeiramento da casa de estocagem do Alto-Forno	Alto-Forno
5	Lama de Alto-Forno (LAF)	Alto-Forno
6	Pó do ciclone de tratamento do gás do Alto-Forno	Alto-Forno
7	Carepa de placa do Lingotamento Contínuo	Lingotamento Contínuo
8	Pó de despoeiramento do precipitador eletrostático da sinterização	Sinterização

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Os ensaios para seleção do adsorvente foram realizados nas condições descritas na Tabela 4, definidas com base na literatura (AMORIM, 2010; SANTOS, 2013). Assim, definiu-se que a concentração de adsorvente seria de  $120 \text{ g L}^{-1}$ , concentração esta que será otimizada nas etapas futuras para o resíduo selecionado. O ajuste do pH foi realizado com ácido sulfúrico (concentrado,  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e hidróxido de sódio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Os ensaios foram conduzidos em Erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL do efluente real, sob agitação constante durante 24 h, a 200 rpm em mesa agitadora orbital, a temperatura ambiente ( $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ao final do experimento, as amostras foram centrifugadas a 7000 rpm por 5 min e, em seguida, filtradas com papel de filtro (poro de  $14 \mu\text{m}$ , marca JProLab) para separação do adsorvente. O resíduo que resultou nas maiores remoções em termos de COT e cor foi selecionado para as etapas seguintes.

Tabela 4 – Condições experimentais dos ensaios de adsorção (experimento de seleção do resíduo siderúrgico)

Ensaio	Concentração de adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH
1	120	3
2	120	6
3	120	Sem ajuste ( $\approx 9,52$ )

Fonte: elaborada pela autora (2021).

### 4.3 Etapa 3: Caracterização do resíduo siderúrgico

Foi realizada a caracterização do resíduo siderúrgico selecionado na Etapa 2 (seção 5.2) quanto às suas propriedades morfológicas, químicas e físicas, conforme estabelecido no Quadro 12. Para a realização das análises propostas, foram realizadas parcerias com diferentes laboratórios da Universidade Federal do Ceará.

Quadro 12 – Parâmetros e respectivos métodos e equipamentos necessários para caracterização dos adsorventes

Parâmetro	Método	Equipamento
Área superficial e volume total de poro	Isotermas de adsorção e dessorção	Sortômetro
Morfologia da superfície	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Microscópio eletrônico de varredura
Composição química das partículas	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	Sistema acoplado ao microscópio eletrônico de varredura
Determinação das fases cristalinas	Difração de raios-X (DRX)	Difratômetro de raios-X
Determinações de elementos maiores, menores e traços	Fluorescência de raios-X (FRX)	Espectrômetro de Fluorescência de raios-X
Quantificação das proporções de cada fase de óxidos de ferro	Mössbauer	Espectrofotômetro Mössbauer convencional
Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )	Postai et al. (2016)	pHmetro e mesa agitadora orbital
Teor de umidade	NBR 6457 (ABNT, 2016)	Balança e estufa
Propriedades magnéticas	Verificação da existência de propriedades magnéticas pela submissão do material a um campo magnético externo	Ímã de neodímio

Fonte: elaborado pela autora (2021).

#### 4.3.1 Isotermas de adsorção e dessorção

Determinou-se as características texturais do resíduo siderúrgico através das isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ , cuja análise é baseada no método volumétrico no qual o volume adsorvido de um gás é medido de forma indireta pela diferença de pressão (THOMMES et al., 2015). As medidas foram realizadas à temperatura de  $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ , realizando-se, antes de cada medida, a degasagem das amostras a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , sob um vácuo de  $10^{-6}$  bar, durante 8h. A área superficial (SBET) foi calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume total de poro (VTP) foi obtido utilizando a regra de Gurvich. A amostra foi analisada em equipamento Autosorb-iQ3 (Quantachrome Instruments, EUA) no Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de  $\text{CO}_2$ , do Departamento de Engenharia Química da UFC.

#### **4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva**

A morfologia de superfície da amostra foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Essa preparação foi feita com disposição das amostras em stubs, seguida da metalização com ouro em atmosfera de argônio sob baixa pressão, em equipamento Quorum, modelo Q15DT ES. Utilizou-se microscópio eletrônico de varredura Quanta FEG 450 (FEI Company, Oregon, USA), com potência de 20kV. A composição química das partículas foi avaliada a partir de Detector de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao MEV. As análises de MEV-EDS foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

#### **4.3.3 Difração de raios-X (DRX)**

Os padrões de difração de raios-X das amostras foram resultantes da utilização de um difratômetro de raios-X da marca Panalytical, localizado no Laboratório de Raios-X (LRX) da Universidade Federal do Ceará. As condições de operação compreenderam o uso de radiação  $\text{CoK}\alpha$  (1,78896 Å) a 40 kV e 40 mA. As amostras foram obtidas no intervalo de 10 a 80° (2 $\theta$ ). A identificação das fases cristalinas foi realizada utilizando o software X PertHighScore (Panalytical) e as fichas referentes às fases encontradas foram obtidas por meio da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e COD (*Crystallography Open Database*).

#### **4.3.4 Fluorescência de raios-X (FRX)**

A composição química das partículas da LAF foi estimada através de medidas de Fluorescência de Raios-X com o auxílio do equipamento ZSXMini - II Rigaku, localizado no Laboratório de Raios-X (LRX) da Universidade Federal do Ceará.

#### **4.3.5 Espectroscopia Mössbauer**

As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC. Os espectros Mössbauer da amostra de resíduo siderúrgico foram obtidos em modo transmissão à temperatura ambiente. Uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio (Rd) foi montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com velocidades variando entre -10 a +10 mm s<sup>-1</sup> com o intuito de excitar as possíveis transições hiperfinas do núcleo do  $^{57}\text{Fe}$ . Em um procedimento padrão, a

amostra foi montada em um suporte de acrílico com um orifício circular de 0,5 cm de diâmetro. Uma máscara de chumbo foi ajustada na frente do suporte para colimar o feixe de radiação. Os fótons transmitidos foram detectados numa câmara de ionização (detector) operando no modo proporcional, enquanto um analisador de multicanal foi usado para contar e definir o espectro. Os dados foram avaliados usando conjuntos de Lorentzianas através de um algoritmo de ajuste por mínimos quadrados, utilizando o programa Normos-90. Os deslocamentos isoméricos reportados são medidos com relação ao  $\alpha$ -Fe.

#### 4.3.6 Ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ )

Para obtenção do ponto de carga zero do resíduo adaptou-se o método citado por Postai et al. (2016). 0,05 g do resíduo foi adicionado a 20 mL da solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os valores de pH inicial foram ajustados para 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14, através da adição de soluções de HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup> e 1 mol L<sup>-1</sup>) ou NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>). O sistema foi colocado sob agitação contínua a 200 rpm em mesa agitadora orbital, por 24 horas, à temperatura de 28 ± 2 °C. Após esse período, com auxílio de um pHmetro, mediu-se o pH final das soluções e construiu-se o gráfico  $pH_{final}$  versus  $pH_{inicial}$ . O ponto da curva onde o  $pH_{inicial}$  é igual ao valor do  $pH_{final}$ , isto é,  $pH_{inicial} - pH_{final} = 0$ , foi identificado como sendo o pH do ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ). Esse experimento foi conduzido em duplicata.

#### 4.3.7 Teor de umidade

O teor de umidade (h, %) foi calculado em triplicata pela Equação 15, conforme diretrizes da NBR 6457 (ABNT, 2016), que se baseia na diferença entre a massa antes e após aquecimento da lama em estufa (Tecnal, TE – 393/2), a 105-110 °C, onde deve permanecer até apresentar massa constante, o que pode levar normalmente de 16 a 24 h.

$$h = \left( \frac{M_1 - M_2}{M_2 - M_3} \right) \times 100 \quad (15)$$

Onde,

$M_1$ = Massa do resíduo úmido mais a massa do recipiente, em g.

$M_2$ = Massa do resíduo seco mais a massa do recipiente, em g.

$M_3$ = Massa do recipiente, em g.

#### 4.4 Etapa 4: Otimização do processo de tratamento

Elaborou-se planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) associado à Metodologia de Superfície Resposta (MSR) para otimização das principais variáveis interferentes no processo de adsorção. As variáveis operacionais definidas como as mais importantes foram: concentração do adsorvente e pH (AMORIM, 2010; SANTOS, 2013), cujas faixas de investigação foram determinadas com base nos resultados dos ensaios da Etapa 2 (item 5.2) e na literatura (AMORIM, 2010; SANTOS, 2013), que também corroborou para a definição do tempo de contato nesta etapa, que foi de 24 h.

A Tabela 5 apresenta os níveis codificados, isto é, níveis fatoriais mínimo (-1), máximo (+1), pontos axiais mínimo (-1,41) e máximo (+1,41), e ponto central (0), bem como os respectivos valores descodificados das duas variáveis operacionais que compõem o planejamento fatorial. Realizou-se 4 ensaios relativos ao planejamento fatorial completo, 4 ensaios nos pontos axiais e 4 ensaios no ponto central, totalizando 12 ensaios. Tais ensaios foram mantidos em contato por 24 h,  $28 \pm 2$  °C, em Erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL do efluente têxtil sob agitação constante a 200 rpm em mesa agitadora orbital. O ajuste do pH foi feito com ácido sulfúrico (concentrado, 1 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e hidróxido de sódio (1 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Após a reação, as amostras foram centrifugadas a 7000 rpm por 5 min e imediatamente filtradas com papel de filtro (poro de 14µm, marca JProLab) para separação do adsorvente.

Tabela 5 – DCCR 2<sup>2</sup> empregado nos ensaios de otimização do processo de adsorção no tratamento de efluente têxtil usando a LAF como adsorvente. Condições: temperatura =  $28 \pm 2$  °C; agitação = 200 rpm; tempo = 24 h

Variável operacional	Símbolo	Valores das variáveis				
		-1,41	-1	0	1	1,41
Concentração do adsorvente (g L <sup>-1</sup> )	X <sub>1</sub>	58,58	100,00	200,00	300,00	341,42
pH	X <sub>2</sub>	8,09	8,50	9,50	10,50	10,91

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Foi realizada a determinação, antes e após o processo de adsorção, das respostas experimentais, as quais foram estabelecidas com base no objetivo do tratamento: degradação de matéria orgânica, em termos de COT, e remoção de cor (Tabela 6). Nesta tabela, também estão evidenciados os limites mínimos almejados de remoção, que serão essenciais para a determinação da faixa ótima de estudo. O limite da cor foi estabelecido com base nos resultados dos ensaios da Etapa 2 (item 5.2), pois verificou-se que a uma remoção de cor acima de 90 %,

os corantes e pigmentos são virtualmente ausentes, conforme exige a resolução COEMA nº 2/2017 (CEARÁ, 2017). Além disso, essa mesma legislação exige uma DQO de até 600 mg L<sup>-1</sup> para o lançamento de efluentes não sanitários, isso demandaria uma remoção de cerca 80 % de DQO com relação ao efluente bruto. Dessa maneira, essa mesma meta foi estabelecida para a resposta remoção de COT.

Tabela 6 – Respostas e respectivos limites mínimos de remoção

<b>Resposta</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Limites</b>
Remoção da COT	Y <sub>1</sub>	>80 %
Remoção de cor	Y <sub>2</sub>	>90 %

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Os resultados experimentais, por sua vez, foram analisados estatisticamente por meio de Metodologia de Superfície Resposta (MSR), usando modelos de segunda ordem, que são amplamente utilizados na metodologia de superfície de resposta. De acordo com Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2016), algumas razões que favorecem essa aplicação são: (1) o modelo de segunda ordem é muito flexível, e pode assumir uma ampla variedade de formas funcionais, portanto, geralmente funcionará bem como uma aproximação na modelagem da verdadeira superfície de resposta; (2) é fácil estimar os coeficientes do modelo de segunda ordem (o método dos mínimos quadrados pode ser usado para esse fim); (3) existe uma experiência prática considerável indicando que os modelos de segunda ordem funcionam bem na solução de problemas reais.

O software Statistica (versão 5.0, StatSoft) foi usado como ferramenta para o tratamento dos dados, que permitiu a formulação de modelos empíricos, conforme Equação 16 (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum \sum_{i < j = 2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (16)$$

Onde  $Y$  é a resposta;  $\beta_0$  é a média dos experimentos;  $\beta_i$  é o coeficiente do termo linear do fator  $i$ ;  $\beta_{ii}$  é o coeficiente do termo quadrático do fator  $i$ ; e  $\beta_{ij}$  é o coeficiente da interação entre os fatores  $i$  e  $j$ .  $X_i$  e  $X_j$  são os valores descodificados dos fatores e  $\varepsilon$  é o resíduo.

Os termos dos modelos foram selecionados ou rejeitados de acordo com o P-valor, a um nível de 95 % de confiança. Uma das condições exigidas pelo modelo estatístico utilizado na Análise de Variância (ANOVA) é que os erros de ajustamento sejam independentes e

normalmente distribuídos (RODRIGUES; IEMMA, 2009). Tais verificações foram feitas por meio do diagrama dos resíduos *versus* ensaios e do diagrama normal dos resíduos, respectivamente.

A partir do diagrama de Pareto, determinaram-se os efeitos das variáveis independentes na resposta desejada e identificaram-se os efeitos estatisticamente significativos. Efeito positivo revela que, com o aumento no valor do parâmetro dentro do domínio em estudo, provoca também aumento na resposta, enquanto que efeito negativo sugere que ao se aumentar o valor do fator, haverá diminuição do valor resposta (AMIRI; SABOUR, 2014).

Os resultados foram analisados estatisticamente por meio de ANOVA. A qualidade do ajuste do modelo às respostas experimentais foi expressa pelo coeficiente de determinação  $R^2$  e pelo  $R^2$  ajustado, e sua significância estatística foi verificada através do teste F (distribuição de Fisher). O erro ( $\pm$  %) entre as respostas experimentais ( $Y_{\text{Experimental}}$ ) e os valores preditos pelo modelo ( $Y_{\text{Modelo}}$ ) foi calculado pela Equação 17 (AMIRI; SABOUR, 2014; LI et al., 2010).

$$\text{Erro} = \frac{|Y_{\text{Modelo}} - Y_{\text{Experimental}}|}{Y_{\text{Modelo}}} \times 100 \quad (17)$$

Curvas de contorno são uma das melhores formas de se ilustrar uma superfície de resposta, auxiliando na sua interpretação. Consistem em gráficos bidimensionais (ou às vezes tridimensionais), que mostram contornos constantes da resposta, contando com um sistema de eixos, que correspondem a um par específico das variáveis operacionais, por exemplo  $X_i$  e  $X_j$ , enquanto as outras variáveis são conservadas constantes (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016), isto é, seus valores operacionais são mantidos fixos.

Dessa forma, as superfícies de resposta foram geradas pelo Software Statistica e as curvas de contorno foram plotadas com o auxílio do Software OriginPro 2016, para avaliar as interações entre as variáveis operacionais nas respostas. A região ótima de operação das variáveis interferentes no processo de adsorção foi identificada por meio da sobreposição das curvas de contorno, a partir dos limites pré-definidos para as respostas supracitadas – desejabilidade (Tabela 6). Essa etapa é fundamental, pois além da definição das condições operacionais que favorecem simultaneamente a otimização de múltiplas respostas para o processo estudado, tais condições podem servir de base para outras pesquisas que estudam o tratamento de efluentes têxteis usando resíduos siderúrgicos como adsorventes.

Por fim, realizou-se validação experimental em três condições distintas, incluindo

pontos dentro e fora da região ótima, conforme condições especificadas na Tabela 7, consistindo em oito ensaios delineados com o objetivo de avaliar a qualidade dos modelos gerados na etapa de otimização, a partir do ajuste entre as respostas experimentais e os valores preditos pelo modelo.

Tabela 7 – Condições dos ensaios de validação

Condição	Concentração do adsorvente (g L <sup>-1</sup> )	pH	Tempo de contato (h)
1	116,56	9,5	24
2	233,14	9,5	24
3	300,00	8,5	48

Fonte: elaborada pela autora (2021).

#### 4.5 Etapa 5: Tempo de contato

O estudo do tempo de contato foi realizado para determinar o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio. Foram realizados ensaios nas condições de pH e concentração de adsorvente situados na região ótima estabelecida na seção 5.4.3 (selecionou-se pH 8,5 e 300 g L<sup>-1</sup>). O ajuste do pH foi feito com ácido sulfúrico (concentrado, 1 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e hidróxido de sódio (1 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Os ensaios foram monitorados através da retirada periódica de alíquotas do efluente têxtil, nos tempos: 2 min, 10 min, 60 min, 1 d, 2 d, 3 d, 4 d, 5 d, 6 d, 7 d; caracterizadas em termos de remoção de COT e cor, permitindo o acompanhamento da reação ao longo do tempo, num total de 7 dias de experimento, a  $28 \pm 2$  °C. Os testes foram realizados em duplicata, sob agitação constante a 200 rpm em mesa agitadora orbital. Os ensaios foram conduzidos em Béqueres de 400 mL, contendo 200 mL do efluente real. Ao final do experimento, as amostras foram centrifugadas a 7000 rpm por 5 min e, em seguida, filtradas com papel de filtro (poro de 14µm, marca JProLab) para separação do adsorvente.

#### 4.6 Etapa 6: Mecanismos de Reação

A fim de investigar os mecanismos de reação foram realizados os seguintes experimentos:

- Balanço de Massa;
- Dessorção;
- Caracterização dos resíduos após o tratamento;
- Cálculos computacionais;
- Monitoramento do tratamento por espectrofotometria UV-vis;

- Voltametria cíclica;
- Cinética de adsorção;
- Isotermas de adsorção.

#### **4.6.1 Balanço de massa**

O balanço de massa foi realizado para determinar se houve aumento ou perda de massa do resíduo após o tratamento, e de quanto foi esse aumento ou redução. Foram realizados ensaios nas condições de pH e concentração de resíduo situados na região ótima estabelecida na seção 5.4.3 (selecionou-se pH 8,5 e dosagem de 300 g L<sup>-1</sup>). Primeiramente, o resíduo foi seco a 105 °C em estufa (Tecnal, TE – 393/2), até adquirir massa constante. Os ensaios foram conduzidos em Erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL do efluente real, previamente filtrado com membrana de 0,45 µm (Millipore). O ajuste do pH do efluente foi feito com ácido sulfúrico (concentrado, 1 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e hidróxido de sódio (1 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Os ensaios foram realizados em duplicata, sob agitação constante a 200 rpm em mesa agitadora orbital por 48 h, a 28 ± 2 °C. Enquanto isso, procedeu-se a preparação das cápsulas de evaporação através de aquecimento em estufa a 105 °C durante 1h, resfriamento em dessecador e pesagem, sendo convencionalizado que A= peso da cápsula. Ao final do experimento, as amostras contendo o efluente tratado e resíduo foram dispostas nas cápsulas de porcelana para evaporação da parcela líquida em banho-maria (marca Quimis) e, depois, foram conduzidas para secagem em estufa (Tecnal, TE – 393/2) a 105 °C, até obtenção de massa constante, para eliminação da umidade residual. Após secagem, as cápsulas foram então resfriadas em dessecador e pesadas em balança analítica (B= peso da cápsula com resíduo após secagem). A massa de resíduo após o tratamento foi obtida por meio da subtração: B – A.

#### **4.6.2 Dessorção**

Primeiramente, realizou-se um teste para averiguar a aplicabilidade dos eluentes selecionados para o teste de dessorção: acetona, EDTA 0,1 M, etanol e glicerina 50 %. Esse experimento consistiu em preparar as amostras identificadas no Quadro 13, centrifugar a 7.000 rpm por 5 min, e realizar a varredura em espectrofotômetro UV-vis. Os eluentes, misturados com solução sintética ou efluente têxtil, que apresentaram os picos característicos do corante nos espectros de absorção, foram considerados aplicáveis e selecionados para a etapa de dessorção.

Quadro 13 – Nomenclatura e descrição das amostras usadas no teste de verificação da aplicabilidade dos eluentes

<b>Amostras</b>	<b>Descrição</b>
1	10 mL de acetona
2	5 mL de acetona + 5 mL de solução sintética de corante (10 mg L <sup>-1</sup> )
3	5 mL de acetona + 5 mL de efluente real
4	10 mL de etanol
5	5 mL de etanol + 5 mL de solução sintética de corante (10 mg L <sup>-1</sup> )
6	5 mL de etanol + 5 mL de efluente real
7	10 mL de EDTA 0,1M
8	5 mL de EDTA 0,1M + 5 mL de solução sintética de corante (10 mg L <sup>-1</sup> )
9	5 mL de EDTA 0,1M + 5 mL de efluente real
10	10 mL de glicerina 50 %
11	5 mL de glicerina 50 % + 5 mL de solução sintética de corante (10 mg L <sup>-1</sup> )
12	5 mL de glicerina 50 % + 5 mL de efluente real
13	10 mL de solução sintética de corante (10 mg L <sup>-1</sup> )
14	10 mL de efluente têxtil bruto

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Depois, o resíduo siderúrgico LAF foi submetido a um ciclo de adsorção nas condições experimentais de maior eficiência (pH 8,5 e dosagem de 300 g L<sup>-1</sup>), em duplicata, por 48 h, a fim de tratar solução sintética (corante índigo blue a 50 mg L<sup>-1</sup>) e efluente têxtil real. Após o tratamento, as amostras foram centrifugadas, filtradas em papel filtro, e a parcela sólida foi disposta em cápsulas de porcelana para evaporação da parcela líquida em banho-maria (marca Quimis) e, logo após, foram resfriadas até a temperatura ambiente em dessecador.

Em seguida, com o objetivo de investigar a possibilidade de dessorção do corante presente nos resíduos, experimentos foram conduzidos em Erlenmeyers de 125ml, contendo 2g de resíduo, utilizando como eluentes: acetona, EDTA 0,1 M, etanol e glicerina 50 %, totalizando 8 ensaios, em duplicata (Quadro 14).

Quadro 14 – Ensaio de dessorção

<b>Nº</b>	<b>Tipo de efluente tratado previamente pelo resíduo</b>	<b>Eluente para dessorção</b>
1	Sintético	Acetona
2	Sintético	EDTA 0,1 M
3	Sintético	Etanol
4	Sintético	Glicerina 50 %
5	Real	Acetona
6	Real	EDTA 0,1 M
7	Real	Etanol
8	Real	Glicerina 50 %

Fonte: elaborado pela autora (2021).

O volume usado de eluente no experimento de dessorção foi de 20 mL. A agitação dos ensaios ocorreu a 200 rpm em mesa agitadora orbital, a temperatura ambiente ( $28 \pm 2$  °C), durante 2h. Tais eluentes e condições de dessorção foram definidas adaptando-se os procedimentos de Fan et al. (2018), Fatombi et al. (2019) e Hevira et al. (2020).

Após o processo de dessorção, foi realizada a varredura dos eluentes, antes e após o contato com os resíduos impregnados com o corante, por meio de espectrofotômetro UV-vis.

#### 4.6.3 Caracterização dos resíduos após tratamento

Com o objetivo de avaliar os mecanismos de reação, foram conduzidos ensaios de tratamento do efluente têxtil, em duplicata, além de dois testes em branco, usando água destilada. Foram realizados nas condições otimizadas (concentração de adsorvente=  $300 \text{ g L}^{-1}$  e pH= 8,5), mantidos em contato até um tempo que permitisse atingir o equilíbrio (48 h),  $28 \pm 2$  °C, em Erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL do efluente têxtil sob agitação constante a 200 rpm em mesa agitadora orbital. O ajuste do pH foi realizado com ácido sulfúrico (concentrado,  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e hidróxido de sódio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Em sequência, as amostras foram centrifugadas a 7000 rpm por 5 min e, logo depois, filtradas com papel de filtro (poro de  $14\mu\text{m}$ , marca JProLab) para separação do adsorvente.

Foi realizada a determinação, após o processo de adsorção, de parâmetros relativos ao adsorvente (Quadro 15).

Quadro 15 – Parâmetros de caracterização do resíduo após o processo de adsorção

Parâmetro	Método	Equipamento
Morfologia da superfície	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Microscópio eletrônico de varredura
Composição química das partículas	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	Sistema acoplado ao microscópio eletrônico de varredura
Composição e morfologia	Imagens de microscopia ótica do resíduo e sua interação com os efluentes bruto e pós-tratado	Primo Star Zeiss associado a AxioCam 105 color Zeiss, na Central Analítica da UFC
Determinação das fases cristalinas	Difração de raios-X (DRX)	Difratômetro de raios-X
Determinações de elementos maiores, menores e traços	Fluorescência de raios-X (FRX)	Espectrômetro de Fluorescência de raios-X
Quantificação das proporções de cada fase de óxidos de ferro	Mössbauer	Espectrofotômetro Mössbauer convencional
Identificação dos grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	Espectrofotômetro de infravermelho

Fonte: elaborado pela autora (2021).

As metodologias de todas essas técnicas já foram descritas no item 4.3. Quanto ao infravermelho, os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram realizados em pastilhas de brometo de potássio (KBr) em equipamento da Shimadzu modelo IRTracer-100, na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , pela Central Analítica da UFC (Programa de Pós-Graduação em Química). A pressão utilizada para pastilhar o KBr foi de 8,0 toneladas e a resolução utilizada para as análises foi de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.6.4 Cálculos computacionais

O estudo de microdistribuição de espécies da molécula de leucoíndigo blue foi realizado utilizando pKa Calculator plugin disponível em MarvinSketch© versão 20.14, 2020, ChemAxon (<https://www.chemaxon.com>) utilizando licença acadêmica.

Os modelos moleculares da molécula de leucoíndigo blue foram geometrizadas no vácuo e em água via Modelo CPCM (*Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model*) de solvente implícito (TAKANO; HOUK, 2005).

Para obtenção do espectro teórico de UV-Vis, bem como analisar os orbitais de fronteira HOMO/LUMO, foi utilizado o pacote Spartan'18 versão 1.4.4 (IRVINE, 2019) executando Q-CHEM versão 5.1 (SHAO et al., 2015) em um computador montado com processador AMD Ryzen 3 1600 com 32 GB de memória executando o Windows 10 Pro. A molécula de leucoíndigoblue foi desenhada na interface gráfica do Spartan'18 com carga -1 e submetida a uma pré-geometrização utilizando método de Monte Carlo. Um funcional híbrido restrito  $\omega$ B97X (CHAI; HEAD-GORDON, 2008) foi utilizado contendo correções empíricas de dispersão D3 apresentado por Grimme, Ehrlich e Goerigk (2011). Uma vez que nenhum elemento mais pesado que Kr foi utilizado neste cálculo, um conjunto de base de Ahlrichs DEF2-TZVP (WEIGEND; AHLRICHS, 2005) foi escolhido para o cálculo. Para garantir a validade da geometrização, um espectro infravermelho teórico também foi calculado, e nenhuma frequência negativa foi mostrada, demonstrando que a geometria da molécula atingiu um mínimo global de energia. Após o cálculo de geometrização, foi realizado um cálculo TD-DFT (*time-dependent density functional theory*, ou teoria da densidade de funcional dependente do tempo) para obter o espectro teórico da molécula de leucoíndigo blue com um hidrogênio desprotonado, configurando o cálculo para que apresentassem, no máximo, 10 estados. As energias HOMO/LUMO foram obtidas do arquivo de *output* da interface gráfica do Spartan'18. Os cálculos de descritores moleculares como  $\Delta N$  e energia de gap foram calculados utilizando a metodologia sugerida por Obot, Macdonald e Gasem (2015).

#### **4.6.5 Remoção do leucoíndigo blue monitorado por espectrofotometria UV-vis**

Sob condições otimizadas de reação no tratamento do efluente têxtil real (pH 8,5, 300 g L<sup>-1</sup> de adsorvente, agitação a 200 rpm, temperatura ambiente), objetivou-se acompanhar a reação ao longo do tempo, através de varredura no espectrofotômetro UV-Vis, e assim obter informações acerca da ocorrência de alguma reação química. Os valores de tempo monitorados foram: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 15 min.

#### **4.6.6 Voltametria cíclica**

As medidas foram realizadas nos Laboratório de Materiais e Laboratório de Inspeção e Análise de Falhas (LMAT e LIAF), localizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) campus Maracanaú. Os experimentos de voltametria cíclica foram conduzidos em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (com capacidade de 100 mL) utilizando-se um eletrodo de Ag/AgCl KCl 3 mol L<sup>-1</sup> como eletrodo de referência, fio de Pt como eletrodo auxiliar e eletrodo de carbono vítreo (área = 7,07 mm<sup>2</sup>) embutido em tarugo de PEEK de 6 mm x 55 mm como eletrodo de trabalho. Tais medidas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab interfacial a um computador com ambiente operacional (Windows 10), utilizando o software NOVA 1.1 com configuração de hardware otimizado. O experimento de voltametria cíclica foi conduzido em uma janela de potencial de 0,6 a 1,6 V a uma velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>. Para normalização dos voltamogramas cíclicos, dividiu-se a corrente obtida dos experimentos pela velocidade de varredura, e a unidade final tornou-se farad, 1 CV<sup>-1</sup>. As amostras analisadas, em duplicata, por esse experimento foram: solução sintética de corante índigo blue (50 mg L<sup>-1</sup>) e solução sintética após tratamento nas condições otimizadas (pH 8,5, 300 g L<sup>-1</sup> de adsorvente, agitação a 200 rpm, por 48 h), usando a LAF.

#### **4.6.7 Cinética de adsorção**

Com base nos resultados experimentais obtidos no estudo de tempo de contato (ver Etapa 5: itens 4.5 e 5.5), foram conduzidos os estudos de cinética de reação. Dessa forma, foram aplicados os modelos lineares de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula (Weber Morris e Boyd) para estimar o mecanismo das reações com o resíduo siderúrgico na remoção dos contaminantes orgânicos presentes no efluente têxtil. A teoria

acerca desses modelos está presente na revisão bibliográfica (item 3.3.3).

#### 4.6.8 *Isotermas de adsorção*

Os modelos de isotermas Freundlich e Langmuir foram investigados com o propósito de ajustá-los aos dados experimentais a fim de predizer o mecanismo de adsorção entre adsorvato e adsorvente.

Foram realizados ensaios com diferentes concentrações do contaminante orgânico para valores constantes de concentração do resíduo e pH (condições otimizadas), respectivamente  $300 \text{ g L}^{-1}$  e 8,5, mantidos em contato por 48 h,  $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . O ajuste do pH foi realizado com ácido sulfúrico (concentrado,  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e hidróxido de sódio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Os testes foram realizados em duplicata, sob agitação constante a 200 rpm em mesa agitadora orbital (marca MARCONI, modelo MA140).

Os ensaios foram conduzidos em Erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL do efluente real. A fim de obter várias concentrações dos contaminantes orgânicos presentes, foram realizadas diferentes diluições a partir do efluente têxtil e o último ponto da isoterma corresponde ao efluente sem diluição (Tabela 8). As diluições realizadas buscam a variação da concentração inicial dos compostos presentes no efluente visando à formação do patamar da isoterma.

Tabela 8 – Pontos da isoterma e suas respectivas concentrações

Ponto da Isoterma	Diluição (x)	Concentração inicial (%)
P1	25	4
P2	10	10
P3	5	20
P4	3,33	30,03
P5	2,5	40
P6	1,67	59,88
P7	1,25	80
P8	sem diluição	100

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Amostras iniciais e finais de cada ensaio foram analisadas por COT. Em seguida, foram geradas isotermas relacionando a concentração da matéria orgânica na fase líquida e nas partículas do adsorvente a temperatura constante.

## **4.7 Etapa 7: Avaliação do desempenho do tratamento proposto nas condições otimizadas**

### **4.7.1 Avaliação geral do tratamento**

Com o objetivo de avaliar o desempenho do processo, foram conduzidos ensaios de tratamento do efluente têxtil, em duplicata, além de dois testes em branco, usando água destilada. Foram realizados nas condições otimizadas (concentração de adsorvente= 300 g L<sup>-1</sup> e pH= 8,5), mantidos em contato até um tempo que permitisse atingir o equilíbrio (48 h), 28 ± 2 °C, em Erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL do efluente têxtil sob agitação constante em mesa agitadora orbital (200 rpm). O ajuste do pH foi realizado com ácido sulfúrico (concentrado, 1 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e hidróxido de sódio (1 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Em sequência, as amostras foram centrifugadas a 7000 rpm por 5 min e, logo depois, filtradas com papel de filtro (poro de 14µm, marca JProLab) para separação do adsorvente.

Foi realizada a determinação, antes e após o processo de adsorção, de parâmetros relativos ao efluente (Quadro 10).

### **4.7.2 Avaliação da biodegradabilidade**

Após a realização dos ensaios delineados no item 4.7.1, foi feita a avaliação da biodegradabilidade baseando-se na razão DBO<sub>5</sub>/DQO do efluente antes e após o tratamento sob condições otimizadas. Foo e Hameed (2009) propuseram a seguinte classificação, a qual será adotada nesse trabalho: biodegradabilidade baixa (0,1 < DBO<sub>5</sub>/DQO), intermediária (0,1 ≤ DBO<sub>5</sub>/DQO ≤ 0,5) e elevada (0,5 < DBO<sub>5</sub>/DQO < 1,0).

### **4.7.3 Avaliação da concentração de metais**

Após a realização dos ensaios propostos no item 4.7.1, amostras iniciais e finais de cada ensaio foram centrifugadas (5 min a 7000 rpm), filtradas e analisadas por meio de espectrofotômetro de absorção atômica (Modelo Varian 24ZOFs), para determinação dos metais presentes em meio líquido. Os comprimentos de onda de ressonância de cada metal, a faixa típica linear e o tipo de chama empregada, informações fornecidas pelo manual do equipamento, estão compiladas na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica por chama para a determinação dos metais

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa típica linear (mg L <sup>-1</sup> )	Tipo de Chama
Ferro (Fe <sup>2+</sup> )	248,30	0,06-15,00	ar/acetileno
Cobre (Cu <sup>2+</sup> )	324,70	0,03-10,00	ar/acetileno
Níquel (Ni <sup>2+</sup> )	232,00	0,10-20,00	ar/acetileno
Manganês (Mn <sup>2+</sup> )	279,50	0,02-5,00	ar/acetileno
Chumbo (Pb <sup>2+</sup> )	217,00	0,10-30,00	ar/acetileno
Zinco (Zn <sup>2+</sup> )	213,90	0,01-2,00	ar/acetileno
Cádmio (Cd <sup>2+</sup> )	228,80	0,02-3,00	ar/acetileno
Cromo (Cr <sup>2+</sup> )	357,90	0,06-15,00	ar/acetileno

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

#### 4.7.4 Avaliação da toxicidade

Essa etapa objetivou a avaliação da fitotoxicidade de amostras do efluente têxtil antes e após o tratamento traçado no item 4.7.1, por meio de um teste para avaliar o efeito tóxico agudo, isto é, “efeito deletério aos organismos vivos causado por agentes físicos ou químicos, usualmente letalidade ou alguma outra manifestação que a antecede, em um curto período de exposição” (BRASIL, 2005). As espécies de plantas mais recomendadas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), Agência Americana para Alimentos e Medicamentos (US FDA) e a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico são: *Cucumis sativus*, *Lactuca sativa* L., *Raphanus spp* L., *Trifolium pratense* L., e *Triticum aestivum* (PRIAC; BADOT; CRINI, 2017), sendo selecionada a primeira espécie, *Cucumis sativus* (pepino caipira). Entre os motivos que embasaram esta escolha, têm-se: espécie disponível na região e de baixo custo; sementes de fácil e rápida germinação; além de alta sensibilidade a diversas substâncias tóxicas presentes em efluentes químicos e industriais (OLIVEIRA et al., 2018).

Foram utilizadas sementes da Isla (lote: 118780-001; germinação: 98 %; pureza: 100 %). As amostras de efluente foram utilizadas sem diluição, sendo previamente centrifugadas a 7000 rpm por 5 min e filtradas com papel de filtro (poro de 14µm, marca JProLab). O procedimento foi adaptado de Zucconi *et al.* (1981), de acordo com a seguinte sequência metodológica: em

placas de Petri de plástico (marca JProLab, diâmetro de 90 mm, altura de 15mm), previamente lavadas com água destilada e identificadas, foram colocados discos de papel de filtro (marca Framex) como meio suporte. Em seguida, 10 sementes foram distribuídas uniformemente em cada placa, de modo que houvesse espaço suficiente entre elas para permitir o crescimento das raízes. Posteriormente, adicionou-se um volume de 5 mL de amostra em cada placa para umedecer o meio suporte, tendo o cuidado de evitar a formação de bolsas de ar. As placas foram então tampadas e cobertas com plástico filme do tipo PVC, evitando assim alguma perda de umidade no decorrer do teste, sendo sequencialmente incubadas por um período de 8 dias (192h) a uma temperatura de 25 °C.

Foram preparados dois grupos de controle, o primeiro denominado controle negativo, exposto somente à água destilada, e o segundo denominado controle positivo, exposto a condições salinas (NaCl a 5 g L<sup>-1</sup>). Para obter uma melhor confiabilidade dos resultados, os ensaios foram realizados em triplicata. Na Tabela 10 encontram-se as condições gerais de realização do ensaio de fitotoxicidade com as sementes.

Tabela 10 – Condições do ensaio de fitotoxicidade com sementes de *Cucumis sativus* (Continua)

Parâmetro	Condição
Temperatura	25 °C
Fotoperíodo	10 h no claro e 14h no escuro
Volume de solução	5 mL
Controle negativo	Água destilada
Controle positivo	Condições salinas (NaCl 5 g L <sup>-1</sup> )
Número de sementes por réplica	10
Número de réplicas	3
Duração do ensaio	192 h
Resposta quantificada	Comprimento das raízes (mm)
Validade dos resultados	Germinação Absoluta (GA, %) = $\frac{\text{n}^\circ \text{ de sementes que germinaram} \times 100}{\text{n}^\circ \text{ de sementes totais}}$

GA ≥ 90 % nos controles positivo e negativo

Coefficiente de variação < 30 % nos controles positivo e negativo

Tabela 10 – Condições do ensaio de fitotoxicidade com sementes de *Cucumis sativus* (Conclusão)

Parâmetro	Condição
Expressão dos resultados	$\text{Porcentagem relativa de germinação (RSG, \%)} = \frac{\text{Média da quantidade de sementes germinadas nas amostras}}{\text{Média da quantidade de sementes germinadas no controle negativo}} \times 100$
	$\text{Porcentagem relativa de crescimento radicular (RRG, \%)} = \frac{\text{Média do comprimento das raízes das amostras}}{\text{Média do comprimento das raízes do controle negativo}} \times 100$
	$\text{Índice de germinação (IG, \%)} = \frac{\%RSG \times \%RRG}{100}$

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Ao final do período de exposição, as respostas foram observadas e quantificadas, e a fitotoxicidade das amostras antes e após o tratamento por adsorção foi avaliada qualitativamente de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11 – Classificação qualitativa de fitotoxicidade

Índice de Germinação – IG (%)	Classificação do material em análise
> 100	O material potencializa a germinação e o crescimento das raízes das plantas
80 – 100	Não fitotóxico; composto maturado
60 – 80	Moderadamente fitotóxico
30 – 60	Fitotóxico
< 30	Muito fitotóxico

Fonte: Belo (2011).

#### 4.8 Etapa 8: Reúso e regeneração do adsorvente

Com o intuito de investigar o esgotamento da capacidade de adsorção dos resíduos, e se, depois de cessada essa capacidade, uma regeneração térmica possibilitaria a reutilização do adsorvente, foram conduzidos ensaios nas condições experimentais de maior eficiência (selecionou-se pH 8,5 e dosagem de 300 g L<sup>-1</sup>), com vários ciclos consecutivos de adsorção para uma mesma amostra de resíduo, com a troca das amostras de efluente de 24 em 24 horas. No final de cada ciclo, nas amostras filtradas, foram medidos COT e cor. Estes experimentos

foram conduzidos em duplicata.

Para execução da regeneração térmica, conforme condições adaptadas de Santos (2013), cessados os 6 ciclos consecutivos de adsorção, o resíduo foi seco em estufa (Tecnal, TE – 393/2) a 110 °C por 2 horas, e regenerado, através do aquecimento a 800 °C em mufla (marca EDG, modelo W-One), taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, por 2 horas. O resíduo foi então resfriado até a temperatura ambiente, e reutilizado para adsorção do efluente, nas mesmas condições descritas anteriormente, por mais 3 ciclos consecutivos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Etapa 1: Caracterização do efluente têxtil

Os resultados da caracterização das amostras de efluente têxtil coletadas nas duas campanhas estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Caracterização físico-química das amostras do efluente têxtil

Parâmetro	Unidade	Ago./2018	Jul./2019
pH (28 °C)	-	9,52 ± 0,00	9,65 ± 0,00
Condutividade	μS cm <sup>-1</sup>	8266,67 ± 12,47	8440,00 ± 106,77
Alcalinidade	mg L <sup>-1</sup>	5633,33 ± 123,46	4387,00 ± 30,00
Nitrogênio amoniacal	mg L <sup>-1</sup>	49,24 ± 0,29	9,10 ± 0,24
Dureza total	mg L <sup>-1</sup>	62,00 ± 2,83	68,60 ± 3,06
DBO <sub>5</sub>	mg L <sup>-1</sup>	1620,00 ± 14,14	1980,00 ± 20,00
DQO	mg L <sup>-1</sup>	2927,30 ± 101,84	2590,64 ± 21,11
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,55 ± 0,02	0,76 ± 0,01
COT	mg L <sup>-1</sup>	733,88 ± 19,13	1389,125 ± 41,34
Ferro (Fe <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	0,13 ± 0,01	0,66
Cobre (Cu <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	0,02
Níquel (Ni <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	1,69 ± 0,23	0,00
Manganês (Mn <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	0,09
Chumbo (Pb <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	0,17
Zinco (Zn <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	0,30
Cádmio (Cd <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	0,00
Cromo (Cr <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	0,00
Cloreto (Cl <sup>-</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	192,40	58,24 ± 2,78
Fluoreto (F <sup>-</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	40,71 ± 3,97
Fosfato ( $PO_4^{3-}$ )	mg L <sup>-1</sup>	-	-
Nitrito ( $NO_2^-$ )	mg L <sup>-1</sup>	-	-
Sulfato ( $SO_4^{2-}$ )	mg L <sup>-1</sup>	524,17	905,32
Brometo (Br <sup>-</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	-
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	-	300,00
Número de cor	-	1,58 ± 0,08	1,12 ± 0,01

Fonte: elaborada pela autora (2021).

As amostras de efluente têxtil apresentaram as seguintes características: pH elevado, biodegradabilidade elevada ( $0,5 < DBO_5/DQO < 1,0$ ) (FOO; HAMEED, 2009), elevadas alcalinidade e condutividade. Detectou-se a presença dos metais ferro, cobre, níquel, manganês, chumbo e zinco, bem como os ânions cloreto, fluoreto sulfato. A presença desses elementos e a elevada carga orgânica e inorgânica estão relacionadas aos inúmeros compostos que são adicionados no processo de fabricação dos tecidos, entre estes, pode-se citar: corante índigo (corante principal), corante preto sulfuroso (cadeias carbônicas grandes), soda cáustica,

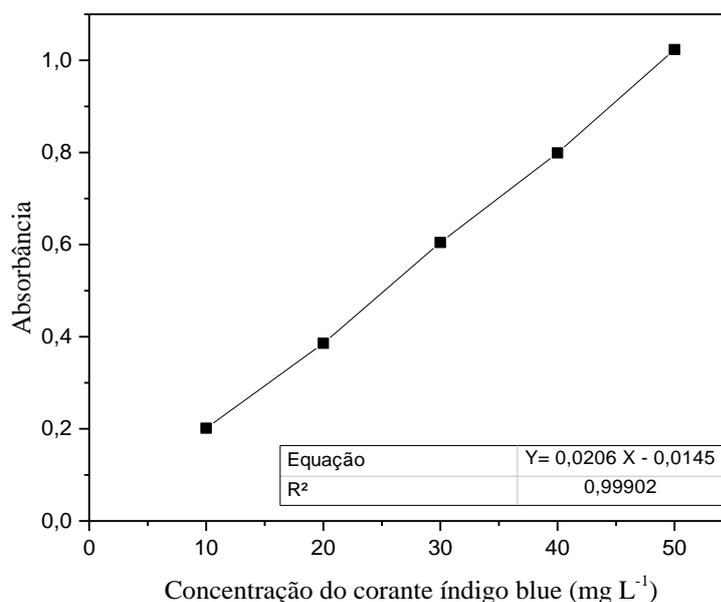
surfactantes, sequestrantes, pigmentos, amido e fixadores. A carga inorgânica deve-se principalmente à presença de sais dissolvidos, os quais são utilizados em elevada quantidade nas etapas de produção, tais como os sulfatos, cloretos, sais de sódio e carbonatos (NIEWEGLOWSKI, 2006; PIZATO et al., 2017).

Hendaoui et al. (2018) estudaram o tratamento de efluente real contendo o índigo blue por eletrocoagulação, e no tocante à caracterização do efluente bruto, encontraram valores de DQO, condutividade e pH igualmente elevados, em torno de  $2.080,00 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $12.372,00 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$  e 12,17, respectivamente, enquanto os valores de cloretos foram consideravelmente maiores ( $1.700,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) e a cor foi mensurada na escala de platina-cobalto (1.750,00 de Pt-Co).

Gilpavas e Correa-Sanchez (2020) investigaram o tratamento por eletrocoagulação seguida por adsorção com carvão ativado de efluentes têxteis industriais contaminados com índigo, cuja caracterização apresentou diferenças em relação ao presente estudo: COT mais baixo ( $215,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) e efluente menos biodegradável ( $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,13$ ).

Conforme descrito no item 4.1, plotou-se a curva de calibração do corante, para determinação da concentração de corante nas amostras de efluente têxtil (Figura 8). No dia da coleta (julho/2019), procedeu-se a análise da amostra bruta (diluída 5x e centrifugada), que apresentou absorvância de 0,602 (comprimento de onda de 670 nm), o que resultou, em uma concentração do corante índigo blue de  $149,64 \text{ mg L}^{-1}$  (já considerando o fator de diluição).

Figura 8 – Curva de calibração do corante



Fonte: elaborada pela autora (2021).

## 5.2 Etapa 2: Seleção do resíduo siderúrgico

Os resultados do experimento para seleção do adsorvente estão compilados na Tabela 13.

Tabela 13 – Capacidade de adsorção e remoções de COT e de cor nos ensaios de adsorção usando 8 resíduos siderúrgicos, submetidos a 3 condições de pH diferentes, realizados com dosagem de 120 g L<sup>-1</sup> dos resíduos, 24 h de reação, agitação a 200 rpm, 28 ± 2 °C

Resíduo	pH	Remoção de COT		Capacidade de adsorção (q)		Remoção de cor	
		Média (%)	DP (±%)	Média (mg g <sup>-1</sup> )	DP (±mg g <sup>-1</sup> )	Média (%)	DP (±%)
1	3	10,2	3,1	0,64	0,12	87,3	2,6
1	6	17,6	1,7	1,04	0,11	97,8	1,0
1	9,52	20,3	3,4	1,17	0,22	98,5	0,2
2	3	7,5	1,7	0,49	0,16	51,2	16,2
2	6	10,9	2,6	0,63	0,18	55,8	24,1
2	9,52	10,4	2,2	0,55	0,14	72,6	3,5
3	3	20,1	1,3	1,18	0,14	41,6	6,4
3	6	52,1	2,7	3,10	0,17	78,3	7,5
3	9,52	72,8	3,9	4,46	0,24	81,1	1,9
4	3	11,5	1,3	0,71	0,01	62,7	25,6
4	6	14,6	1,7	0,85	0,08	90,4	4,5
4	9,52	13,4	3,8	0,74	0,24	72,6	7,6
5	3	26,8	3,0	1,55	0,13	75,6	2,2
5	6	49,9	10,3	2,96	0,63	92,3	1,2
5	9,52	71,3	4,4	4,37	0,28	91,7	3,3
6	3	14,8	2,1	0,89	0,19	31,6	9,3
6	6	41,9	10,5	2,48	0,64	57,7	18,4
6	9,52	68,1	8,8	4,17	0,55	63,2	7,2
7	3	26,0	2,1	1,51	0,14	66,3	6,2
7	6	50,7	10,5	3,01	0,63	65,5	15,0
7	9,52	67,0	4,2	4,10	0,26	40,5	11,7
8	3	20,8	4,5	1,22	0,32	21,0	4,5
8	6	27,6	3,7	1,63	0,21	80,9	8,1
8	9,52	24,1	7,6	1,41	0,48	82,4	1,5

1 - Pó do sistema de despoeiramento do Reator Kanbara (KR).

2 - Pó de despoeiramento do precipitador eletrostático do conversor de oxigênio.

3 - Pó do despoeiramento da casa de corrida do Alto-Forno.

4 - Pó do despoeiramento da casa de estocagem do Alto-Forno.

5 - Lama de Alto-Forno (LAF).

6 - Pó do ciclone de tratamento do gás do Alto-Forno.

7 - Carepa de placa do Lingotamento Contínuo.

8 - Pó de despoeiramento do precipitador eletrostático da sinterização.

DP: Desvio-padrão (±%).

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Observou-se que as maiores remoções de COT, acima de 70 %, ocorreram utilizando os resíduos: 3 e 5, atingindo-se, respectivamente, 72,8 % e 71,3 %, todos conduzidos sem ajuste de pH, isto é, em torno de 9,52. Os resíduos 1, 6 e 7 também resultaram nas suas maiores remoções (20,3 %, 68,1 % e 67 %, nessa ordem) em pH 9,52, enquanto os resíduos 2, 4 e 8 apresentaram melhor desempenho na remoção de matéria orgânica em pH 6.

No tocante à capacidade de adsorção, os maiores valores foram alcançados a partir dos resíduos 3 e 5, que atingiram, nessa ordem, 4,46 mg g<sup>-1</sup> e 4,37 mg g<sup>-1</sup>, todos conduzidos com o pH do efluente bruto (9,52).

Observou-se que as maiores remoções de cor, acima de 90 %, ocorreram utilizando os resíduos: 1, 4 e 5, atingindo-se, respectivamente, 98,5 %, 90,4 %, 92,3 %, sendo que os resíduos 1 e 5 apresentaram remoções de cor elevadas tanto com o pH 6 quanto 9,52, enquanto o resíduo 4 resultou em maiores remoções de cor com ajuste de pH para 6. Os resíduos 2, 3, 6 e 8 também alcançaram suas maiores remoções (72,6 %, 81,1 %, 63,2 % e 82,4 %, nessa ordem) em pH 9,52, ao passo que o resíduo 7 apresentou melhor desempenho na remoção de cor em pH 3. Os resíduos que apresentaram remoção de cor abaixo de 90 % possuem corantes e pigmentos virtualmente presentes e, por isso, foram excluídos desta seleção. O resíduo 3, o Pó do despoeiramento da casa de corrida do Alto-Forno (PAF), já foi estudado e aprofundado na tese de Amorim (2010), com aplicações no tratamento de efluentes têxteis.

A partir desses resultados, selecionou-se o resíduo 5, a lama de Alto-Forno, para as etapas seguintes, uma vez que demonstrou desempenho satisfatório na remoção de matéria orgânica (>70 %) e, ao mesmo tempo, na remoção da cor do efluente (>90 %), apresentando corantes e pigmentos virtualmente ausentes. Somando-se a esses critérios, o resíduo 5 apresenta a vantagem de apresentar resultados satisfatórios sem necessidade de ajuste de pH, ou demandando pequenos ajustes.

Com base na literatura, sabe-se que a lama de Alto-Forno é rica em hematita (SANTOS, 2013). O pH no ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) para hematita está num intervalo relativamente restrito de pH, entre 8,35 e 8,85 e é dependente da direção do cristal (CHATMAN; ZARZYCKI; ROSSO, 2013). Desse modo, considera-se que esse resíduo siderúrgico apresenta potencial na remoção dos constituintes presentes no efluente têxtil, inclusive para remoção das fases aniônicas do leucoíndigo blue, numa faixa de pH próximo ao pH do efluente têxtil.

Para o resíduo 5, foram alcançadas consideráveis remoções de cor em pH 3 (75,6 %), porém a remoção de COT foi muito baixa nessa faixa de pH (26,8 %). Isso acontece frequentemente quando há ferro presente, que favorece a redução do grupo cromóforo do corante, repercutindo na remoção da cor, o que não necessariamente elimina a matéria orgânica

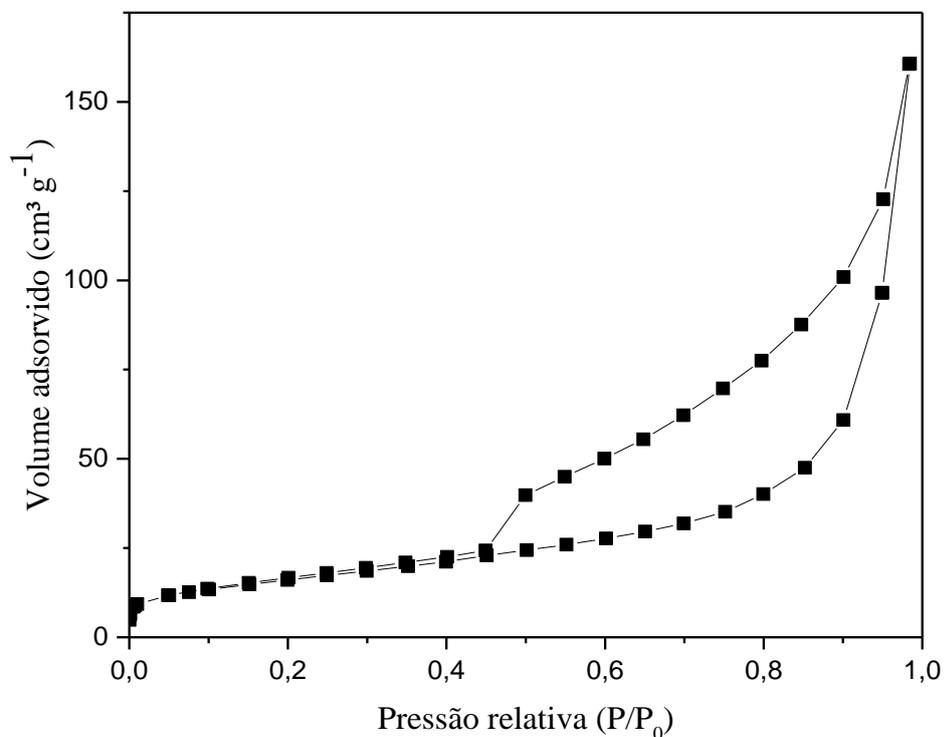
presente no efluente.

### 5.3 Etapa 3: Caracterização do resíduo siderúrgico

#### 5.3.1 Isotermas de adsorção-dessorção

Os experimentos de adsorção-dessorção de  $N_2$  para o resíduo resultaram em isotermas do tipo IV(a) com histerese H3 (Figura 9), segundo classificação da IUPAC. De acordo com Thommes et al. (2015), a respeito dessa classificação, deve-se considerar: as isotermas do tipo IV são típicas de adsorventes mesoporosos (por exemplo, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas); o comportamento de adsorção em materiais mesoporosos é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato e também por interações entre as moléculas no estado condensado; no caso de uma isoterma do Tipo IVa, é possível verificar a ocorrência de histerese, que ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura; a *loop* de histerese tipo H3 é característico de materiais predominantemente mesoporosos, observado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda.

Figura 9 – Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  da LAF



Fonte: elaborada pela autora (2021).

A lama de Alto-Forno foi analisada para determinação da área superficial e volume total

de poro. Como pode ser observado na (Figura 9), as isotermas construídas para tais determinações são curvas de volume de nitrogênio adsorvido (medido em  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) *versus* pressão relativa  $P/P_0$ , sendo  $P$  a pressão de vapor do nitrogênio e  $P_0$  a pressão de saturação de  $\text{N}_2$  adsorvível, a qual foi registrada de modo contínuo ao longo da adsorção/dessorção (HERNÁNDEZ, 2003).

A partir das isotermas de  $\text{N}_2$ , foi possível obter o valor de volume total de poros, que pela regra de Gurvich resultou num valor de  $0,09 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ . A título de comparação, Malina e Rađenović (2015) estudaram a lama de Alto-Forno caracterizada por apresentar um volume de poro de  $0,157 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  e área superficial de  $31,46 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ , ou seja, apresenta poros com um maior volume do que o material estudado na presente pesquisa.

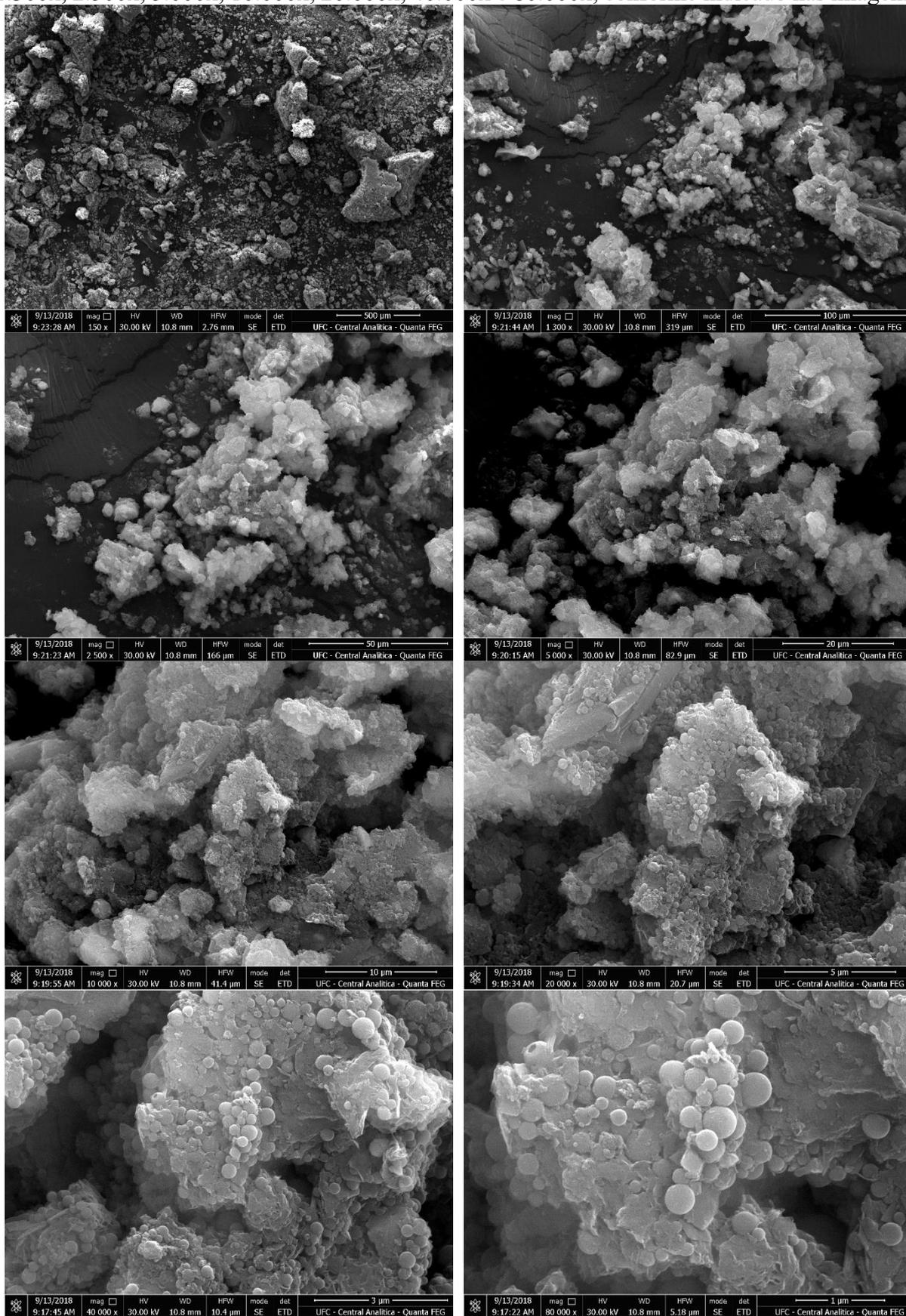
A análise da isoterma de adsorção por BET mostrou uma área superficial de  $25 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ . Esse resultado foi superior ao de Santos (2013), que encontrou uma área superficial de  $2,9 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  (para a lama grossa de Alto-Forno) e uma área superficial de  $5,6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  (para a lama fina de Alto-Forno). Por outro lado, em trabalho sobre adsorção de metais pesados em lamas de Alto-Forno, a área do material analisado foi de  $27,43 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  (LÓPEZ-DELGADO; PÉREZ; LÓPEZ, 1998), valor próximo ao caracterizado na presente pesquisa.

Os valores encontrados para a área superficial desse material são baixos comparados com outros materiais, como carvão ativado, que varia de  $500\text{-}1.500 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  (GISI et al., 2016). Entretanto vale salientar que a eficiência de um material usado para adsorção não é determinada apenas pela sua área superficial, mas também por vários outros fatores relacionados com as propriedades do material (como porosidade, composição química, ponto de carga zero), assim como fatores relacionados às condições operacionais e à natureza dos contaminantes (COONEY, 1999; NASCIMENTO et al., 2020; SAHU; SINGH, 2019), conforme discutido no item 3.3.2. Portanto, outros parâmetros de caracterização serão investigados para o entendimento dos mecanismos de reação.

### ***5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)***

A morfologia da LAF foi analisada por MEV, e sua composição por meio de EDS. As micrografias obtidas por MEV estão retratadas na Figura 10, com diferentes magnitudes de aumento.

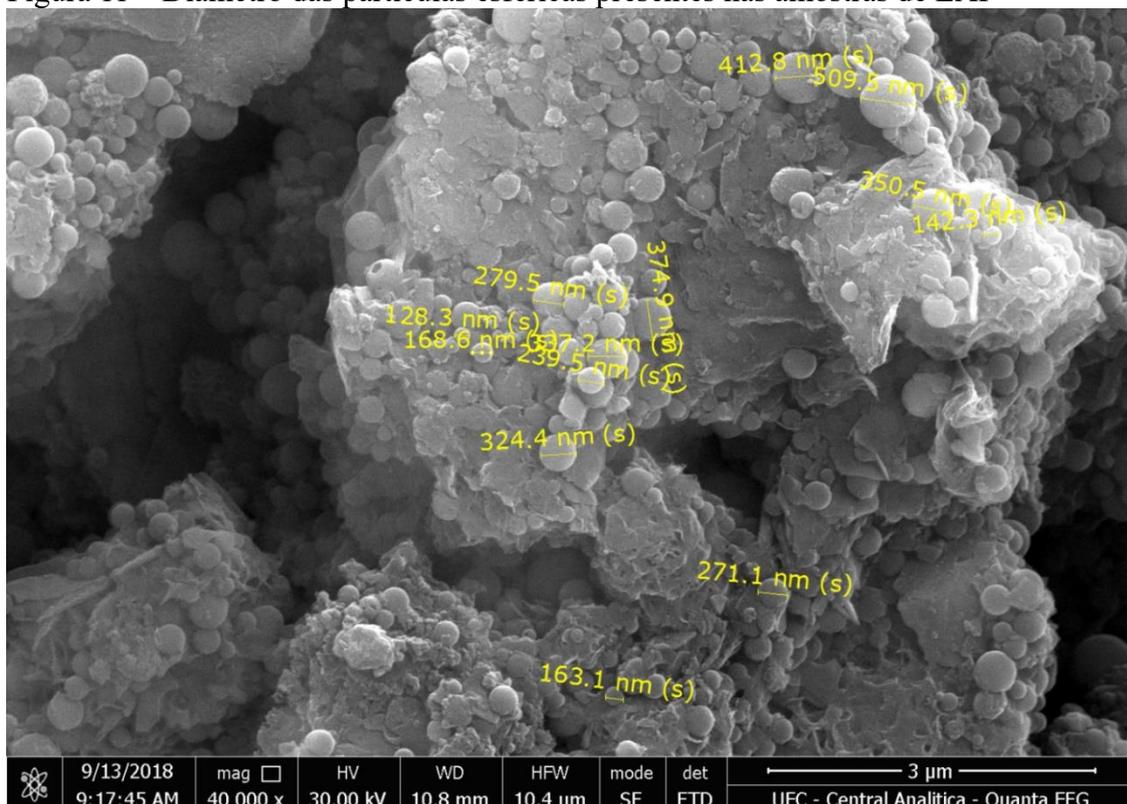
Figura 10 – Micrografias MEV da amostra de LAF. As magnitudes de aumento foram de 150x, 1.300x, 2.500x, 5.000x, 10.000x, 20.000x, 40.000x e 80.000x, conforme indicado nas imagens



Fonte: elaborada pela autora (2021).

As micrografias mostram a presença de partículas bem delimitadas de formato esférico e de partículas maiores de formato irregular. Tal qual observado por Santos (2013), a morfologia das partículas da lama de Alto-Forno caracteriza-se por uma distribuição heterogênea de formas irregulares e tamanhos de partículas. Por exemplo, na Figura 11, as partículas esféricas têm diâmetro medindo em torno de 128,3 a 509,5 nm, mas vale ressaltar que valores menores ou maiores que essa faixa podem ser encontrados.

Figura 11 – Diâmetro das partículas esféricas presentes nas amostras de LAF



Fonte: elaborada pela autora (2021).

É importante a determinação do diâmetro de partícula, visto que é um parâmetro que afeta a capacidade de remoção de poluentes, como pôde ser constatado por Jain et al. (2003a), que estudaram o efeito do tamanho de partícula na adsorção de *Ethyl Orange*, *Acid yellow 36* e *Acid blue 113* em adsorvente carbonáceo, e concluíram que a capacidade de adsorção aumentou até certo ponto diminuindo o tamanho de partícula, sendo encontrados os melhores resultados para a granulometria de 200-250 mesh ao invés de 150-200 mesh ou 100-150 mesh.

A composição química da LAF foi obtida através de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), conforme Tabela 14.

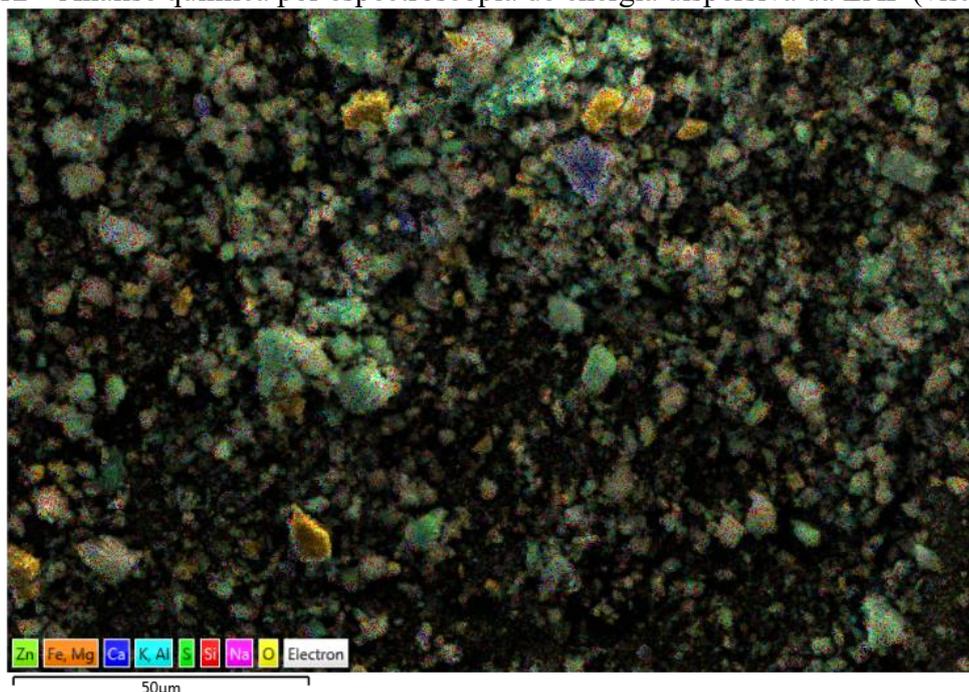
Tabela 14 – Composição química da LAF (bruta) por mapeamento através de EDS

Composição	Quantidade (% m/m)
O	28,6
Fe	16,4
Si	12,4
Zn	11,9
Ca	10,0
S	6,4
Al	6,0
K	5,1
Cu	1,1
Mg	1,1
Na	1,0

Fonte: elaborada pela autora (2021).

As partículas da amostra analisada são constituídas predominantemente, em termos de porcentagem de massa, de: oxigênio e ferro, nessa ordem, apesar de conterem menores quantidades de outros elementos secundários. Essa composição justifica-se pelos processos que ocorrem no Alto-Forno siderúrgico, no qual para a produção de ferro-gusa, o minério de ferro (na forma de sinter e pelotas) é carregado pelo topo do Alto-Forno junto com o coque e os fundentes. Por isso que lamas provenientes do Alto-Forno apresentam elevadas quantidades de oxigênio e ferro, como ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Análise química por espectroscopia de energia dispersiva da LAF (visão geral)

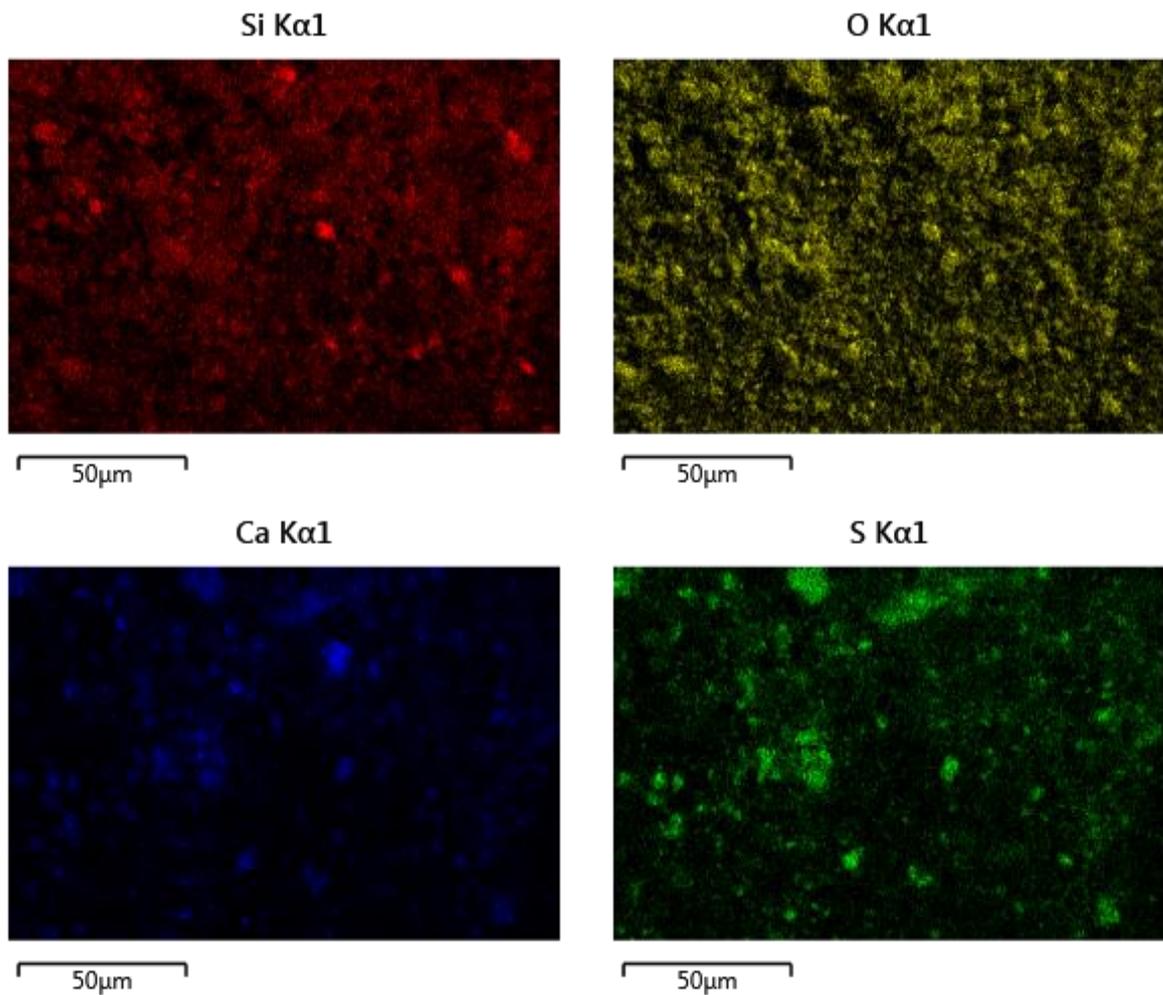


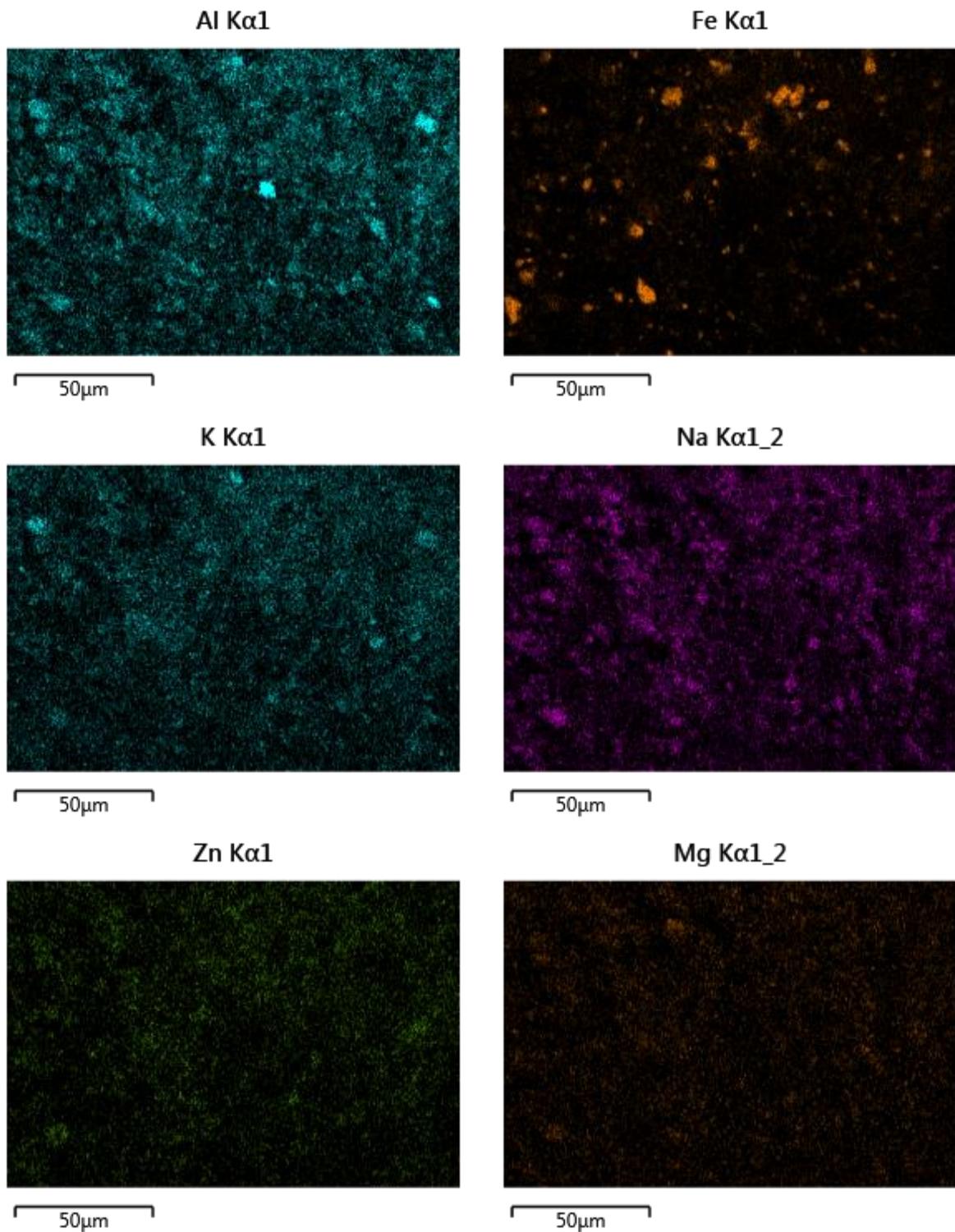
Fonte: elaborada pela autora (2021).

Ainda com relação aos resultados da Tabela 14, constata-se a presença de cálcio na LAF, que está relacionada com a adição de fundentes, principalmente o calcário, tendo em vista que subprodutos comuns dessa etapa são geralmente fundentes, cinzas do coque e a canga do minério ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o que justificaria a presença de silício e alumínio (SOUZA JÚNIOR, 2007). A presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) pode estar associada à constituição química do minério de ferro, do coque, ou ainda do fundente. Nas etapas posteriores do processo siderúrgico, ocorrerá o refino, a fim de obter-se a oxidação das impurezas ligadas ao ferro e a intensa combustão do carbono.

A análise química por espectroscopia de energia dispersiva da lama siderúrgica está apresentada na Figura 13.

Figura 13 – Análise química por espectroscopia de energia dispersiva da LAF (visão específica de cada elemento)





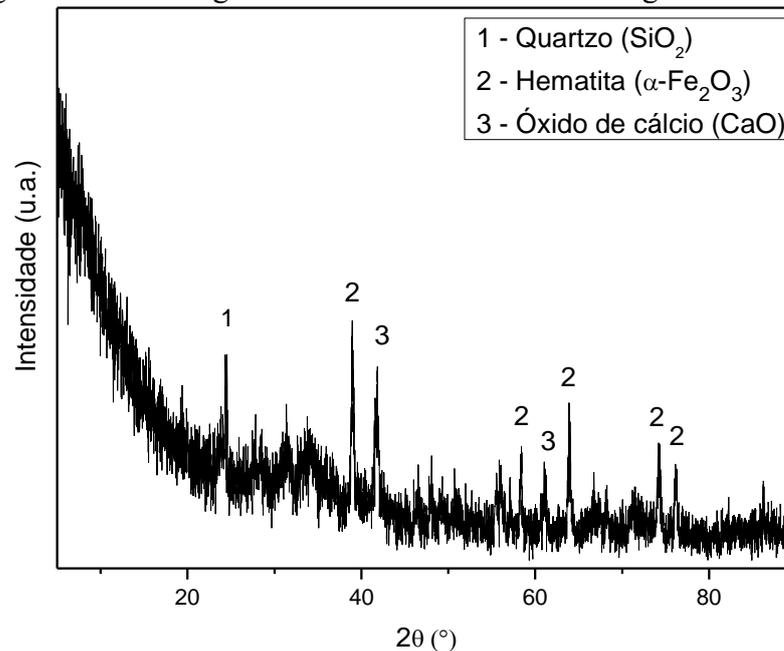
Fonte: elaborada pela autora (2021).

### 5.3.3 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X da lama siderúrgica está apresentado na Figura 14. Constatase a presença das seguintes fases cristalinas: hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de cálcio (CaO) e

quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é o mais termodinamicamente estável entre os óxidos de ferro, sendo comumente usada como adsorvente, e como componente ativo de materiais catalíticos (AMORIM, 2010). O óxido de cálcio é um fundente secundário de alta temperatura, sendo comumente introduzido no processo siderúrgico na forma de carbonato de cálcio ou calcita (FRANÇA, 2012). A presença de quartzo pode ser decorrente da constituição química do minério de ferro, do coque, como também do fundente utilizado.

Figura 14 – Difratoograma de raios-X da lama siderúrgica



Fonte: elaborada pela autora (2021).

É preciso levar em consideração que os fortes ruídos observados no DRX estão provavelmente relacionados à presença de materiais amorfos que acabam espalhando os feixes de raios-X e assim dificultando a identificação de outras fases que podem eventualmente estar presentes, por exemplo fases contendo zinco em sua constituição, tendo em vista que este é um elemento presente em consideráveis proporções (conforme itens 5.3.2 e 5.3.4). Apesar da presença de ruídos, constata-se que a identificação de fases através de DRX é extremamente útil para as discussões do presente trabalho.

#### 5.3.4 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise da composição química da lama siderúrgica foi feita a partir da técnica de Fluorescência de raios-X. De acordo com a Tabela 15, observa-se que o elemento ferro é

predominante, correspondendo a 33,66 % da composição química da LAF, o que corrobora com o evidenciado pelas análises de DRX, acerca da presença de óxido de ferro. A presença de cálcio também é elevada (15,40 %), o que também confirma os resultados da presença de óxido de cálcio, conforme encontrado nas análises de DRX. Os demais elementos estão presentes pois fazem parte da composição das matérias-primas do processo de geração do aço, e foram removidos do ferro-gusa, constituindo assim um dos resíduos sólidos do processo siderúrgico.

Tabela 15 – Composição química da lama siderúrgica determinada através de FRX

<b>Elementos</b>	<b>Composição química (% massa)</b>
Fe	33,66
Zn	20,06
Ca	15,40
Si	9,84
K	6,07
S	5,61
Al	4,12
Pb	3,77
Rb	0,63
Cl	0,33
Mn	0,24
Sr	0,14
Cu	0,10

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Destaca-se também a elevada presença de zinco nas análises de FRX, embora fases cristalinas contendo zinco não tenham sido identificadas no DRX. O zinco presente na LAF tem diversas origens, entre elas: o próprio minério de ferro ou outros resíduos dos altos-fornos que retornam a estes pela via da sinterização; ou ainda, o uso de sucata zincada na aciaria e a posterior reciclagem de seus resíduos (pós e lamas), via sinterização (ANDRADE, 2006). Óxidos de zinco, por exemplo, têm diversas aplicações ambientais, tais como adsorventes e catalisadores (COSTA, 2018).

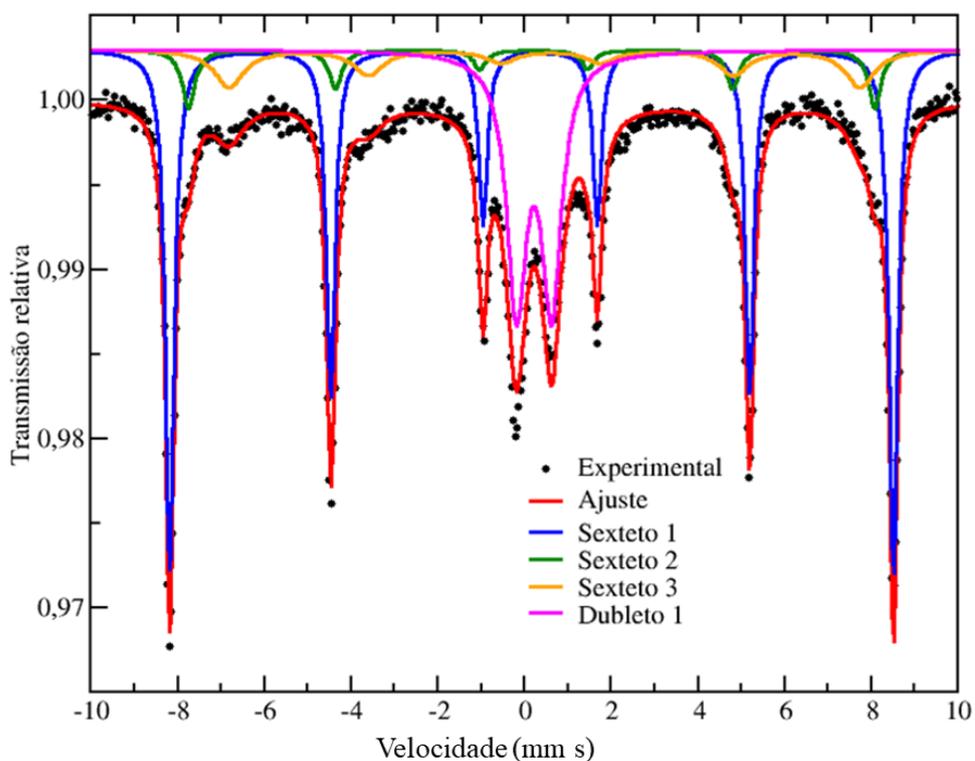
Elementos como hidrogênio, oxigênio, carbono e nitrogênio não são detectados pela técnica de FRX (PINTO, 2013), por isso que estão ausentes na Tabela 15. Comparando os resultados de FRX com EDS, pode-se verificar que o EDS envolve a análise de componentes superficiais, enquanto a FRX é uma técnica invasiva, capaz de quantificar os elementos que estão na estrutura e, por isso, as análises de FRX são mais representativas do ponto de vista da caracterização qualitativa e quantitativa da amostra. Para entender essa diferença, a literatura

afirma que (AMORIM, 2010; VERNON-PARRY, 2000): a imagem observada no MEV-EDS é o resultado da variação de contraste que acontece quando um feixe de elétrons primários varre a superfície da amostra em análise ponto a ponto; essas variações de contraste ponto a ponto ocorrem por causa da variação do número de elétrons que são emitidos da amostra e que atingem o detector; dessa forma, o detector de energia dispersiva é um dispositivo de estado sólido usado para detectar os raios-X e converter sua energia em cargas elétricas, as quais serão o sinal e, quando processadas, identificam a energia dos raios-X e, por conseguinte, seus elementos. A análise de FRX, por sua vez, pode ter fins qualitativos ou quantitativos e consiste na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, como também pelo processo mais utilizado: tubos de raios-X (JÚNIOR, 2007).

### 5.3.5 Espectroscopia Mössbauer

A quantificação das proporções de cada fase de óxidos de ferro foi realizada por Espectroscopia Mössbauer (Figura 15).

Figura 15 – Espectro Mössbauer do resíduo siderúrgico



Fonte: elaborada pela autora (2021).

Os parâmetros hiperfinos das amostras de resíduo siderúrgico estão compilados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros hiperfinos das amostras de resíduo siderúrgico

Fase	Sítios	$\delta^a$ (mm/s)	$\Delta^b$ (mm/s)	$B_{hf}^c$ (T)	Área (%)
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita)	Sexteto 01	0,368	-0,1963	51,76	51,40
(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) *	Sexteto 02	0,297	-0,053	49,08	8,40
*(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) = sítio tetraédrico ou “A” da magnetita					
{Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> } **	Sexteto 03	0,643	-0,145	45,13	12,40
** {Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> } = sítio octaédrico ou “B” da magnetita					
-	Dubleto 01	0,325	0,811	***	27,80

<sup>a</sup> Deslocamento isomérico ( $\delta$ ); <sup>b</sup> Desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ); <sup>c</sup> Campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ).

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Os espectros de Mössbauer e os parâmetros hiperfinos (Figura 15 e Tabela 16) obtidos para a amostra da lama siderúrgica comprovam a presença de fases de óxido de ferro, apresentando três sextetos referentes às fases hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 51,4 %), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = 20,8 % sítios tetraédricos e octaédricos) e um dubleto (27,8 %). Dada as intensidades dos espectros de Mössbauer, fica evidente que a magnetita não é um componente ferroso majoritário.

O dubleto encontrado pode estar relacionado à formação de estruturas férricas com outros elementos presentes na amostra, tais como alumínio, silício, cálcio e/ou zinco (SANTOS, 2013), que foram elementos identificados em consideráveis proporções na análise de FRX.

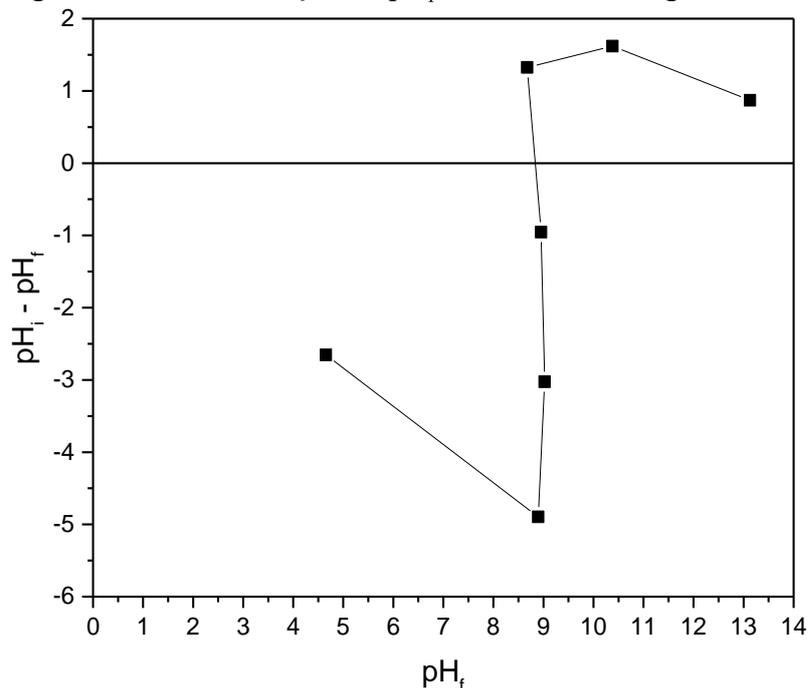
A presença de hematita corrobora com os resultados encontrados na análise de DRX. No difratograma de raios-X da lama siderúrgica apresentado na Figura 14 não foi possível identificar a presença de magnetita, mas isso é previsível já que os picos da hematita e da magnetita são extremamente próximos. A análise usando espectroscopia Mössbauer, por sua vez, teve a capacidade de diferenciar esses compostos de forma muito mais precisa.

### 5.3.6 Ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ )

Como mencionado na metodologia, o ponto da curva onde o  $pH_{inicial}$  é igual ao valor do  $pH_{final}$ , isto é,  $pH_{inicial} - pH_{final} = 0$ , foi identificado como sendo o pH do ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ). A partir da Figura 16, pode-se verificar que foi o  $pH_{pcz} = 8,84$ . Isso significa que se o pH do efluente for ajustado para abaixo de 8,84, a superfície do adsorvente torna-se predominantemente positiva favorecendo a adsorção de espécies aniônicas (que é o caso das

espécies do corante principal conforme será visto em 5.6.4.1), enquanto acima deste valor a superfície do adsorvente torna-se negativa, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. O valor encontrado no presente trabalho foi próximo ao caracterizado por Santos *et al.* (2015) para a lama de Alto-Forno ( $\text{pH}_{\text{pcz}} = 9,1$ ), os quais propuseram que esse elevado  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  provavelmente deve-se à presença de fundentes e metais alcalinos e alcalinos terrosos, o que pode ser comprovado pelas análises de FRX.

Figura 16 – Determinação do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  da lama siderúrgica



Fonte: elaborada pela autora (2021).

### 5.3.7 Teor de umidade

Após 24 h da secagem das amostras em estufa (Tecnal, TE – 393/2) a 110 °C, procedeu-se a determinação do teor de umidade da lama de Alto-Forno, sendo em média igual a  $57,64 \pm 0,28$  % (Tabela 17).

Tabela 17 – Determinação do teor de umidade (h, %) da lama siderúrgica

n	M <sub>1</sub> (g)	M <sub>2</sub> (g)	M <sub>3</sub> (g)	h (%)
1	179,2765	168,2637	149,2808	58,01
2	171,6257	160,6662	141,6314	57,58
3	178,5659	167,6358	148,5739	57,34
<b>Média (%)</b>				<b>57,64</b>
<b>Desvio-padrão (±%)</b>				<b>0,28</b>

Fonte: elaborada pela autora (2021).

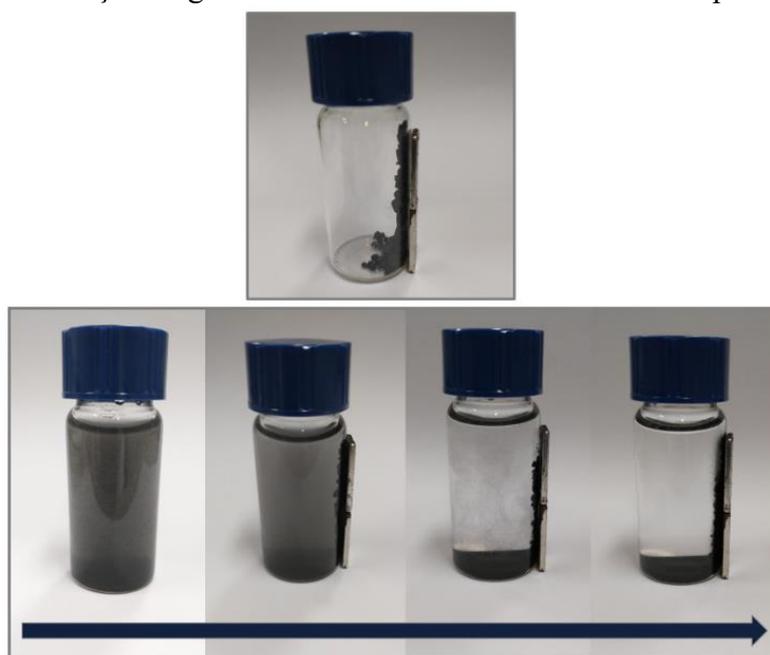
Oliveira, Silveira e Assis (2017) analisaram a lama de Alto-Forno como insumo em siderúrgicas e cerâmicas e encontraram um valor próximo, de 48,89 %. Essa elevada umidade deve-se ao próprio processo de geração da LAF, uma vez que consistem nos resíduos sólidos oriundos da lavagem úmida dos gases do Alto-Forno.

A determinação desse parâmetro é importante, pois o teor de umidade afeta o desempenho de adsorção, como demonstrando por Su et al. (2020), que conduziram uma avaliação da eficiência de remoção de acetona usando amostras de carvão ativado na presença e ausência de umidade, e concluíram que a umidade diminuiu drasticamente o desempenho de adsorção. Além disso, deve-se enfatizar que quanto maior a umidade de uma determinada amostra, maior a presença de massa de água em relação à massa do material.

### 5.3.8 *Propriedades magnéticas*

O resíduo siderúrgico foi submetido a um campo magnético externo (ímã de neodímio), apresentando propriedades magnéticas, tendo em vista que o material foi atraído pelo magneto, conforme pode ser observado na Figura 17. A atração magnética é uma propriedade interessante que esse resíduo possui, uma vez que facilita a separação do adsorvente após o processo de tratamento. Para fins de aplicação prática, essa propriedade converte-se em uma grande vantagem operacional.

Figura 17 – Atração magnética da lama de Alto-Forno a um campo magnético externo



Fonte: elaborada pela autora (2021).

#### 5.4 Etapa 4: Otimização do processo de tratamento

Para este estudo, os níveis codificados e os valores experimentais das variáveis  $X_1$  e  $X_2$ , bem como as respostas observadas ( $Y_1$ - $Y_2$ ) estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Condições das variáveis interferentes e respostas experimentais do DCCR 2<sup>2</sup> empregado nos ensaios de otimização do processo de adsorção

Ensaio	Variáveis				Respostas	
	$X_1$		$X_2$		$Y_1$	$Y_2$
	Codificado	Real	Codificado	Real	%	%
1	-1	100	-1	8,5	71,34	85,04
2	-1	100	1	10,5	59,24	79,23
3	1	300	-1	8,5	83,78	90,91
4	1	300	1	10,5	77,06	89,01
5	-1,41	58,58	0	9,5	56,40	81,10
6	1,41	341,42	0	9,5	82,06	91,69
7	0	200	-1,41	8,09	73,34	87,49
8	0	200	1,41	10,91	69,25	82,96
9	0	200	0	9,5	72,37	88,05
10	0	200	0	9,5	76,54	88,11
11	0	200	0	9,5	72,06	87,58
12	0	200	0	9,5	75,17	86,51

$X_1$ : concentração do adsorvente ( $g L^{-1}$ ),  $X_2$ : pH,  $Y_1$ : remoção de COT,  $Y_2$ : remoção de cor.

Fonte: elaborada pela autora (2021).

As remoções de COT variaram de 56,4 % a 83,78 %, e as remoções de cor de 79,23 % a 91,69 %. Observa-se que apenas os ensaios 3 e 6 atenderam aos limites pré-definidos: remoção de COT > 80 % e remoção de cor > 90 %. Comparando com a literatura, Santos et al. (2015) também estudaram essas respostas na remoção do corante *Reactive Red 195*, usando a lama de Alto-Forno como adsorvente, alcançando remoções superiores a 90 % para cor e inferiores a 10 % para COT.

A seguir, a Figura 18 apresenta a amostra bruta e os 12 ensaios após o tratamento proposto no experimento de otimização.

Figura 18 – Amostra (a) bruta, e (b) ensaios de otimização, identificados de 1 a 12 (da esquerda para a direita)



(a)



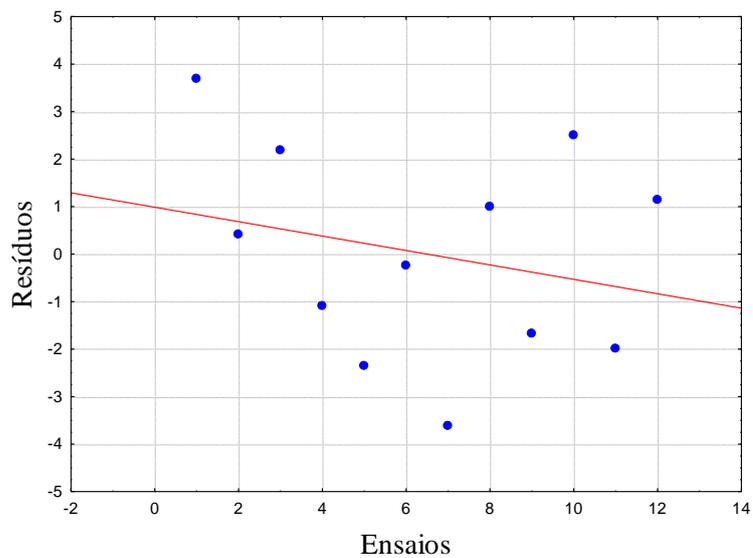
(b)

Fonte: elaborada pela autora (2021).

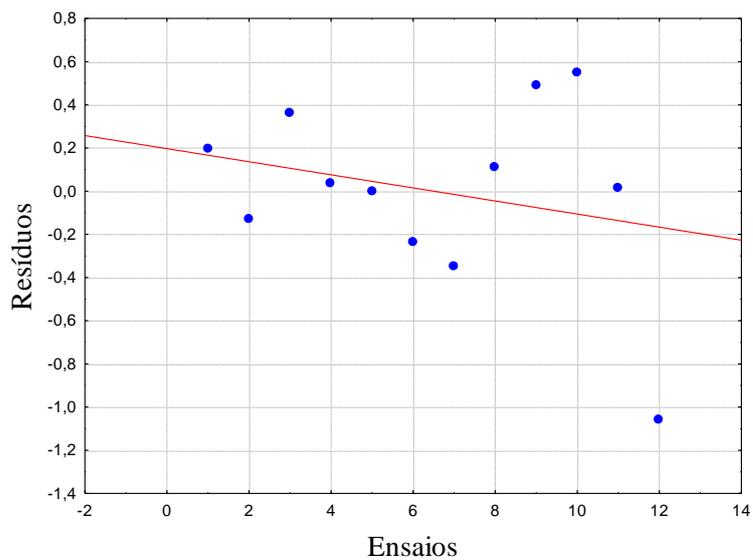
Duas condições exigidas para gerar o modelo estatístico usado na ANOVA são: os erros de ajustamento devem ser independentes e normalmente distribuídos (RODRIGUES; IEMMA, 2009). Tais verificações foram realizadas pelo diagrama dos ensaios *versus* resíduos e pelo diagrama normal dos resíduos.

A partir do diagrama dos resíduos *versus* ensaios (Figura 19), foi possível constatar que os resíduos seguem uma distribuição praticamente aleatória, sugerindo resíduos independentes. Observa-se que não há padrões aparentemente detectáveis, isto é, os resíduos estão aleatoriamente distribuídos.

Figura 19 – Resíduos *versus* ensaios para as respostas: (a) remoção de COT ( $Y_1$ ) e (b) remoção de cor ( $Y_2$ )



(a)

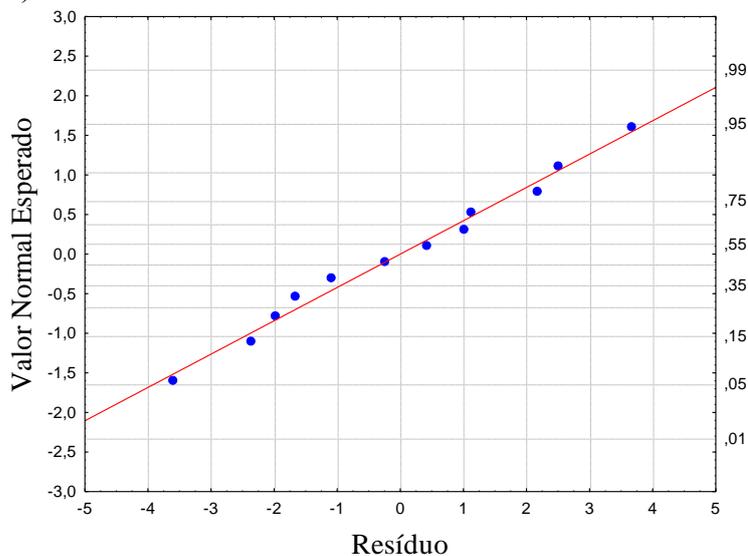


(b)

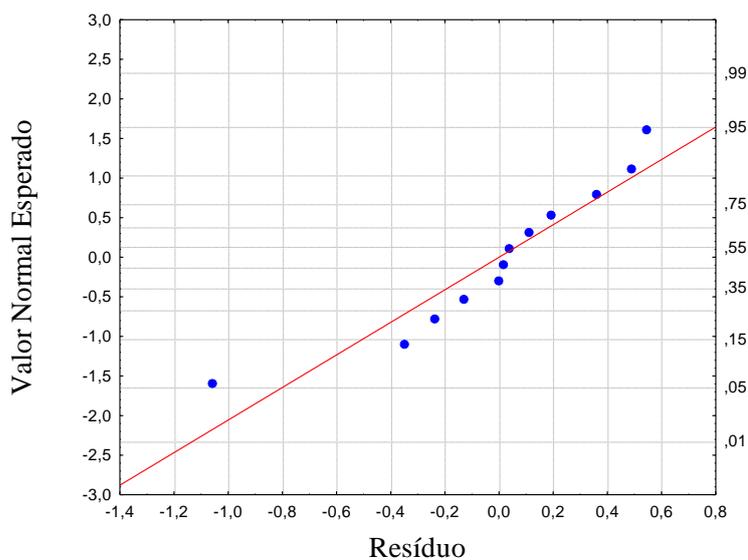
Fonte: elaborada pela autora (2021).

Posteriormente, foram gerados diagramas de normalidade, nos quais não se observa pontos muito distantes da reta, indicando comportamento de normalidade para todas as respostas (Figura 20).

Figura 20 – Diagrama normal dos resíduos para as respostas: (a) remoção de COT ( $Y_1$ ) e (b) remoção de cor ( $Y_2$ )



(a)



(b)

Fonte: elaborada pela autora (2021).

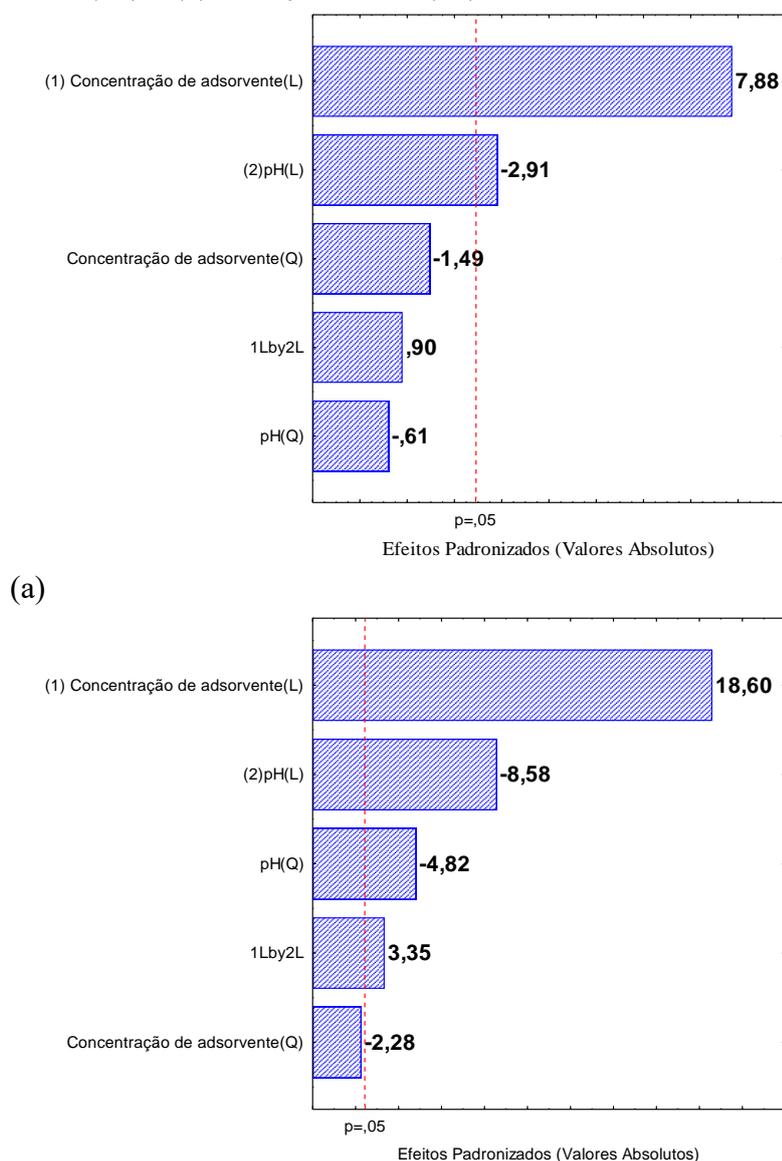
Observa-se que os erros de ajustamento são independentes e normalmente distribuídos, pode-se considerar que as pressuposições do modelo estão satisfeitas.

#### 5.4.1 Análise dos efeitos significativos

Os efeitos das variáveis e das interações entre as variáveis nas respostas desejadas estão presentes nos diagramas de Pareto (Figura 21), adotando um nível de significância  $\alpha = 0,05$ . Efeitos que ultrapassam esta linha de referência devem ser considerados como significativos sobre a resposta analítica e foram considerados na geração dos modelos de regressão (item

5.4.2). Selecionou-se no Programa Statistica a opção *SS residual* para todas as respostas, visto que essa opção resultou em um maior número de coeficientes estatisticamente significativos para os modelos gerados.

Figura 21 – Diagrama de Pareto em função dos efeitos padronizados para as respostas: (a) remoção de COT ( $Y_1$ ) e (b) remoção de cor ( $Y_2$ )



(b)  
Fonte: elaborada pela autora (2021).

A partir da Figura 21 (a), pode-se afirmar que a componente linear da concentração de adsorvente apresentou o efeito mais significativo e positivo em ambas as respostas. Isso significa que aumentando-se a concentração de adsorvente, dentro do domínio de estudo, aumentam-se as remoções de COT e cor. Tal observação pode ser justificada pela maior quantidade de sítios disponíveis devido à elevada concentração de adsorvente no meio reacional.

Por isso que em dosagens menores de adsorvente, ocorre a saturação dos sítios de adsorção, porém grande parte do soluto permanece na solução, acarretando baixa remoção de COT e cor (SANTOS, 2013). Concordando com os resultados encontrados, Amorim (2010) também estudou o efeito da concentração de um resíduo siderúrgico na remoção de corantes (RR195 e RY145), através da adsorção de soluções sintéticas no Pó de Alto-Forno, e observou que um aumento na dosagem do resíduo provocou um aumento da remoção de cor para as dosagens estudadas (60 e 120 g L<sup>-1</sup>).

O efeito linear do pH foi o segundo mais significativo para ambas as respostas, apresentando um efeito negativo, isso significa que quanto menor o pH, dentro da faixa de estudo (8,09 - 10,91), maiores remoções de matéria orgânica e cor são alcançadas. Isso pode ter acontecido pela interação entre as cargas superficiais do adsorvente e dos adsorvatos. Se o pH for ajustado para abaixo de 8,84, a superfície do adsorvente torna-se predominantemente positiva, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas, que é o caso das fases do corante leucoíndigo blue nessa faixa de pH, enquanto acima deste valor a superfície do adsorvente torna-se negativa, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas, como apresentado no item 5.3.6 (pH<sub>pez</sub>).

Então, a maioria das partículas orgânicas e que conferem cor ao efluente possuem carga superficial negativa, que pode estar relacionada: a) à presença de grupos funcionais como carboxilas ou hidroxilas na superfície das partículas, caso relacionado a dissociação de tais partículas na água e, dependendo do grau de ionização e do pH do meio aquoso, produzem carga elétrica negativa; b) à adsorção de íons específicos na superfície das partículas, decorrentes das forças de van der Waals e pontes de hidrogênio (AMIRTHARAJAH; O'MELIA, 1990); e c) à presença do corante leucoíndigo blue, cuja carga é predominantemente negativa nas fases solúveis devido à sua redução pelo ditionito de sódio e ao fenômeno de ressonância na molécula, como será abordado no item que trata sobre interação interfacial entre o leucoíndigo blue e o resíduo siderúrgico (seção 5.6.4.2).

Na resposta remoção de cor, observou-se que a interação entre as variáveis concentração de adsorvente e pH foi significativa. Em uma análise univariada, onde o comportamento de cada fator que afeta o processo é estudado individualmente, não seria possível considerar as interações entre os mesmos, demonstrando assim, a utilidade de uma análise multivariada. Rioja (2009) estudou a influência das variáveis [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [Fe<sup>2+</sup>] e tempo no processo de Fenton homogêneo, visando maximizar a remoção da DQO de solução contendo surfactante aniônico utilizado na indústria têxtil, usando o lixiviado do Pó de Alto-Forno como catalisador, e relatou a existência de um efeito importante de segunda ordem ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] x [Fe<sup>2+</sup>]), o que implica numa

estreita correlação entre tais variáveis. Diante deste tipo de correlação, percebe-se a importância do uso de análises multivariadas, visto que o uso de aproximações univariadas poderia certamente ter levado a conclusões diferentes.

#### 5.4.2 *Formulação dos modelos de regressão e análise estatística*

Os modelos matemáticos polinomiais das respostas remoção de COT e cor, em função das variáveis interferentes, estão apresentados na Tabela 19. Ressalta-se que só os termos considerados significativos (com P-valor <0,05) foram incluídos nos modelos reduzidos.

Tabela 19 – Modelos de regressão em termos das variáveis operacionais (na forma decodificada)

Resposta	Modelo de regressão
Y <sub>1</sub>	$Y(X) = 84,96814 + 0,08318X_1 - 3,07580X_2$
Y <sub>2</sub>	$Y(X) = 24,20758 - 0,05443X_1 + 15,35420X_2 - 1,00370X_2^2 + 0,00976X_1X_2$

X<sub>1</sub>: Concentração de adsorvente, X<sub>2</sub>: pH.  
 Y<sub>1</sub>: remoção da COT, Y<sub>2</sub>: remoção de cor.  
 Fonte: elaborada pela autora (2021).

A qualidade estatística dos modelos gerados foi analisada por ANOVA (Tabela 20).

Tabela 20 – Análise de variância (ANOVA) para os modelos das respostas experimentais

Resposta	Fonte de Variação do Modelo	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>	F <sub>calculado</sub> /F <sub>tabelado</sub>	R <sup>2</sup>	Adj. R <sup>2</sup>
Y <sub>1</sub>	Regressão Linear	629,16	2	314,58	34,80	4,26	8,17	0,89	0,86
	Resíduo	81,35	9	9,04					
	Total corrigido	710,51							
Y <sub>2</sub>	Regressão Linear	152,58	4	38,15	70,58	4,12	17,13	0,98	0,96
	Resíduo	3,78	7	0,54					
	Total corrigido	156,36							

Soma quadrática (SQ); Graus de Liberdade (GL); Quadrados Médios (QM); R<sup>2</sup> Ajustado (Adj. R<sup>2</sup>).  
 X<sub>1</sub>: Concentração de adsorvente, X<sub>2</sub>: pH  
 Y<sub>1</sub>: remoção da COT, Y<sub>2</sub>: remoção de cor.  
 Fonte: elaborada pela autora (2021).

O valor de F<sub>calculado</sub> deve ser pelo menos quatro ou cinco vezes o valor de F<sub>tabelado</sub> para

que o modelo de regressão seja útil para fins preditivos, dentro da faixa estudada (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016). Nesse aspecto, os modelos de remoção de COT e cor apresentaram  $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$  de 8,17 e 17,13, respectivamente, ou seja, são modelos estatisticamente significativos. O coeficiente de determinação  $R^2$  e o  $R^2$  ajustado para ambos os modelos foram superiores a 0,8, o que revela um excelente ajuste dos modelos aos dados experimentais.

A partir dos modelos gerados, as respostas foram estimadas, resultando em valores muito próximos dos obtidos no experimento, conforme Tabela 21.

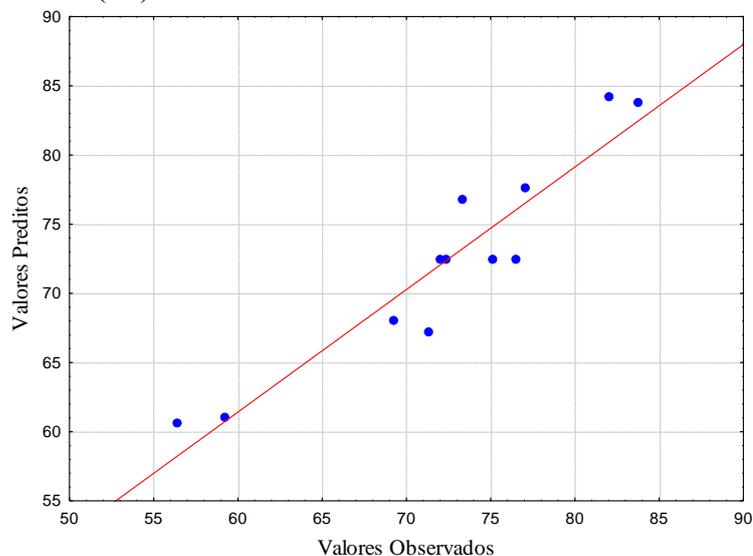
Tabela 21 – Respostas experimentais e valores preditos pelos modelos de otimização do processo de adsorção

Ensaio	Y <sub>1</sub>			Y <sub>2</sub>		
	Real (%)	Modelo (%)	Erro (±%)	Real (%)	Modelo (%)	Erro (±%)
1	71,34	67,14	6,26	85,04	85,05	0,02
2	59,24	60,99	2,87	79,23	79,57	0,43
3	83,78	83,78	0,003	90,91	90,75	0,17
4	77,06	77,63	0,73	89,01	89,18	0,19
5	56,40	60,62	6,96	81,10	81,73	0,77
6	82,06	84,15	2,48	91,69	92,55	0,93
7	73,34	76,73	4,43	87,49	87,63	0,16
8	69,25	68,03	1,78	82,96	82,64	0,39
9	72,37	72,38	0,02	88,05	87,14	1,04
10	76,54	72,38	5,74	88,11	87,14	1,11
11	72,06	72,38	0,45	87,58	87,14	0,50
12	75,17	72,38	3,85	86,51	87,14	0,73

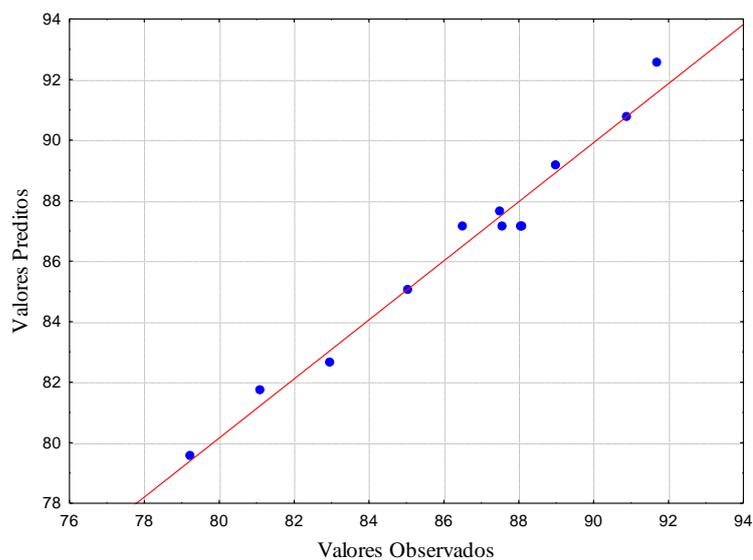
Y<sub>1</sub>: remoção da COT, Y<sub>2</sub>: remoção de cor.  
Fonte: elaborada pela autora (2021).

Os resultados apresentados da Tabela 21 atestam a qualidade de ajuste dos modelos às respostas experimentais, demonstrando que o processo de adsorção usando resíduo siderúrgico para tratamento de efluentes têxteis foi modelável de forma satisfatória. Em valores absolutos, os erros variaram de 0,003 a 6,96 % (remoção de COT), e 0,02 a 1,11 % (remoção de cor), sendo os erros do modelo de remoção de cor, em média, menores em comparação com os erros do modelo de remoção de COT. Isso pode ser ilustrado a partir do diagrama dos Valores Preditos *versus* Respostas Experimentais dos ensaios de otimização (Figura 22), que demonstra que o modelo de cor apresenta a melhor correlação entre os valores preditos e respostas experimentais (os pontos estão localizados mais próximos à reta vermelha).

Figura 22 – Valores Preditos *versus* Valores Observados para as respostas: (a) remoção de COT ( $Y_1$ ), (b) remoção de cor ( $Y_2$ )



(a)



(b)

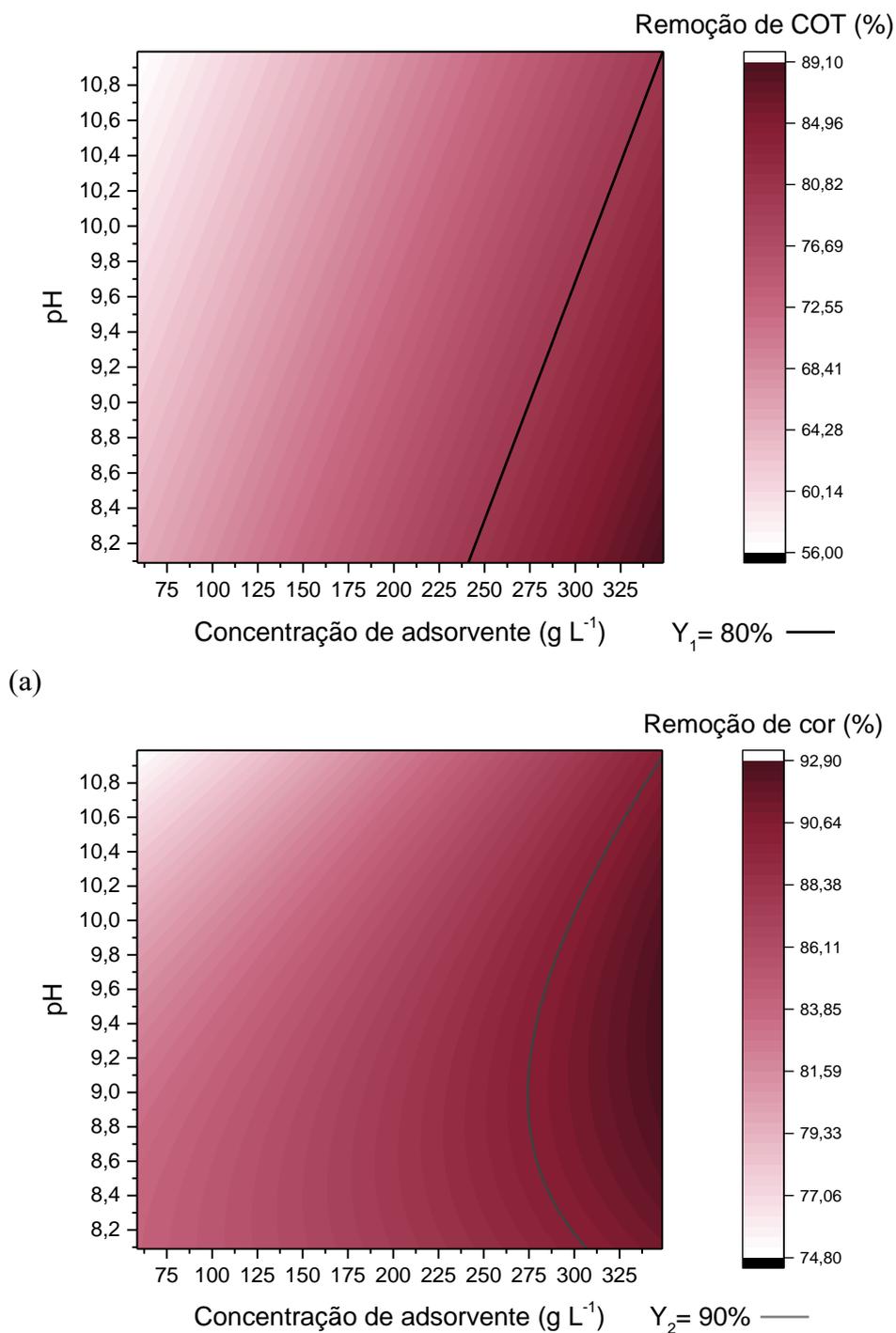
Fonte: elaborada pela autora (2021).

A partir dos resultados discutidos neste item, os modelos das respostas remoção de COT e cor são confiáveis para descrever o desempenho do processo de adsorção no tratamento de efluentes têxteis, usando um resíduo siderúrgico como adsorvente. Sendo assim, esses modelos são úteis para modelar o processo estudado e podem servir de base para futuros trabalhos que tenham como escopo o tratamento de efluentes têxteis a partir de resíduos siderúrgicos com características semelhantes às apresentadas no presente estudo.

### 5.4.3 Definição das faixas ótimas operacionais de cada variável do processo

Para cada resposta, as curvas de contorno foram geradas a fim de avaliar as interações entre as variáveis interferentes no processo de adsorção (Figura 23).

Figura 23 – Curvas de contorno em função da concentração de adsorvente e do pH para as respostas: (a) remoção de COT ( $Y_1$ ), (b) remoção de cor ( $Y_2$ )

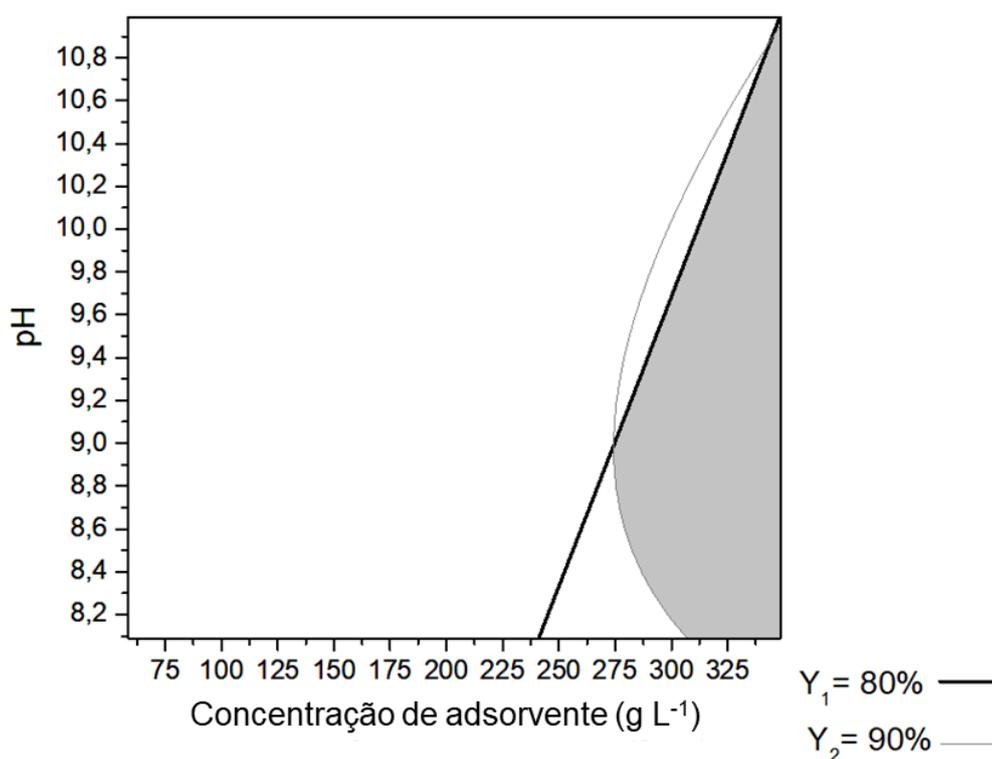


(b)  
Fonte: elaborada pela autora (2021).

Conforme é possível observar na Figura 23, os limites mínimos de remoção: COT > 80 % e cor > 90 % foram destacados nas curvas de contorno da interação concentração de adsorvente ( $X_1$ ) e pH ( $X_2$ ) das respostas remoção de COT e cor. As superfícies de resposta dos modelos de otimização encontram-se no Apêndice A.

Todas as respostas demonstraram depender do valor do pH e de sua interação com a concentração de adsorvente, por isso realizou-se a intersecção entre as curvas de contorno, obedecendo os limites pré-definidos (Tabela 6), a fim de determinar a região ótima. O gráfico da Figura 24 apresenta a região ótima em coloração cinza, contrastando com a área em branco, que não atendeu aos limites supracitados. Ressalta-se que as variáveis operacionais estão na forma decodificada.

Figura 24 – Região ótima das variáveis concentração de adsorvente e pH obtidas pela sobreposição das curvas de contorno



Y<sub>1</sub>: remoção da COT > 80 %, Y<sub>2</sub>: remoção de cor > 90 %.

Fonte: elaborada pela autora (2021).

A partir da análise da Figura 24, observa-se que toda a faixa de pH estudada foi favorável ao processo de adsorção, e que seu valor afeta a concentração de adsorvente necessária. A relação entre tais variáveis também foi observada por Amorim (2010), que estudou a remoção de corantes reativos a partir da utilização do Pó de Alto-Forno como adsorvente.

Para atingir as remoções desejadas, um valor de pH em torno de 8,8 permite a utilização de uma concentração relativamente mais baixa de adsorvente, a partir de 267,09 g L<sup>-1</sup>. Enquanto para essa mesma concentração, um pH em torno dos limites mínimo (8,09) e máximo (10,91) estudados, não propicia o alcance das remoções pretendidas, necessitando de uma dosagem de 296,28 e 343,70 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Portanto, pode-se dizer que a concentração ótima de adsorvente se encontrou de 267,09 g L<sup>-1</sup> até 341,42 g L<sup>-1</sup> (valor máximo estudado), concentração esta que depende do pH selecionado.

Ainda se observou, por meio da Figura 24, que o pH entre 8,29 e 9,39, favoreceu uma faixa mais ampla de concentração de adsorvente, ao passo que fora dessa faixa, maiores concentrações devem ser usadas para atingir as remoções necessárias. Para explicar esse comportamento, supõe-se que essa faixa de pH favoreça reações mais rápidas e proporcione uma carga superficial do resíduo mais propícia à atração eletrostática entre adsorvente e adsorvato, e contribua com a predominância de espécies químicas mais reativas (NASCIMENTO et al., 2020). Essa faixa ótima de pH coincide com o pH do efluente têxtil no tanque de equalização, dispensando o gasto com energia e reagentes relativos ao ajuste do pH. E a respeito do ajuste do pH para aplicações práticas, são necessários estudos de custo-benefício a fim de avaliar se o ajuste do pH trará maiores benefícios ao processo de tratamento do que custos operacionais.

Quanto à faixa ideal de concentração de adsorvente, a remoção de COT e de cor delimitaram o limite inferior, o que pode ser atribuído ao efetivo papel dessa faixa de dosagem na remoção da matéria orgânica, o que resultou em uma diminuição do COT do meio líquido, e maior remoção ou transformação de compostos que conferem cor ao efluente.

Para definição das condições operacionais, é necessário que o par ordenado (concentração de adsorvente; pH) seja localizado na faixa em cinza- região ótima (Figura 24), sendo recomendável valores de pH abaixo de 8,84 (pH<sub>pcz</sub>; item 5.3.6), quando o objetivo seja a adsorção de espécies aniônicas, que é o caso do corante leucoíndigo blue nessa faixa de pH, ou superior a 8,84, quando se pretende a adsorção de espécies catiônicas. Recomenda-se também que, definido o pH, sejam definidas as mínimas concentrações de adsorvente relativas a esse pH, a fim de economizar reagente e ao mesmo tempo prevenir a solubilização de compostos indesejados.

As concentrações de adsorvente necessárias são relativamente muito elevadas, mas deve-se considerar que foram estabelecidos limites de remoção de COT e cor igualmente elevados. Remoções consideráveis desses parâmetros são obtidas usando concentrações bem menores de resíduo, conforme pode ser observado na Figura 23, e em poucos minutos de reação,

conforme será demonstrado no item 5.5. A utilização de concentrações menores de resíduo é possível, entretanto deve-se considerar que nesse caso haverá uma menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis, contribuindo para a saturação dos mesmos mais rapidamente, e com isso grande parte dos adsorvatos permanecem na solução, resultando em menores remoções de COT e cor (SANTOS, 2013).

A remoção de cor do efluente têxtil pode ser atribuída a reações envolvendo compostos que conferem cor ao efluente, principalmente ao corante predominante nesse tipo de efluente: o corante índigo blue. Quanto ao mecanismo de reação, esse tema será estudado em etapas futuras.

Para os próximos experimentos, selecionou-se as seguintes condições: pH inicial de reação de 8,5 e concentração inicial do adsorvente igual a  $300 \text{ g L}^{-1}$ , tais condições estão situadas na região ótima estabelecida na Figura 24. Para a seleção do pH dos próximos ensaios, também foram observados os padrões de lançamento das resoluções CONAMA nº 430/2011 ( $5 \leq \text{pH} \leq 9$ ) e COEMA nº 2/2017 ( $6 \leq \text{pH} \leq 10$ ). De acordo com os modelos, a fim de alcançar os limites mínimos exigidos de remoção, ao trabalhar com o pH do efluente bruto (em torno de 9,65), haveria a necessidade da utilização de concentrações maiores de adsorvente, em comparação com um pH ajustado para 8,5. Além disso, selecionou-se esse valor de pH por situar-se abaixo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , que favorece a interação eletrostática com o leucoíndigo (conforme será discutido no item 5.6.4.2). Em vista disto, resolveu-se trabalhar com este valor de pH.

#### **5.4.4 Validação experimental**

Para validar o modelo de forma experimental, 8 ensaios foram conduzidos em três condições diferentes. Essas condições foram escolhidas tanto dentro quanto fora da faixa ótima, a fim de validar o modelo considerando diversas condições dentro da faixa de investigação. Na 1ª condição, a concentração de adsorvente foi de  $116,56 \text{ g L}^{-1}$  e pH 9,5, 24 h de agitação; na 2ª, a concentração de adsorvente foi de  $233,14 \text{ g L}^{-1}$  e pH 9,5, 24 h de agitação; e na 3ª (condições otimizadas), a concentração de adsorvente foi de  $300,00 \text{ g L}^{-1}$ , pH 8,5 e 48 h de reação. Todos os ensaios foram conduzidos conforme descrito na metodologia (item 4.4). Em seguida, comparou-se as respostas experimentais com os valores preditos pelos modelos (Tabela 22).

Tabela 22 – Respostas experimentais dos ensaios de validação *versus* valores preditos pelos modelos de otimização

Condição	Remoção de COT				Remoção de cor			
	Real (%)	Predito (%)	Erro (%)	DP ( $\pm\%$ )	Real (%)	Predito (%)	Erro (%)	DP ( $\pm\%$ )
1	66,73	65,44	1,96	0,64	83,86	83,95	0,11	0,05
1	66,82	65,44	2,10	0,69	82,40	83,95	1,84	0,77
1	69,63	65,44	6,40	2,09	84,14	83,95	0,23	0,10
2	73,16	75,14	2,63	0,99	87,05	88,42	1,54	0,68
2	71,05	75,14	5,44	2,04	87,20	88,42	1,38	0,61
2	78,21	75,14	4,09	1,54	85,97	88,42	2,76	1,22
3	78,44	83,78	6,37	2,67	91,63	90,76	0,96	0,44
3	75,30	83,78	10,12	4,24	91,00	90,76	0,27	0,12

DP: Desvio-padrão ( $\pm\%$ ).

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Os erros entre os valores preditos e experimentais variaram de 0,11 a 10,12 % e apresentaram desvio-padrão entre 0,05 a 4,24 %. Tais desvios podem ser atribuídos a variáveis não controláveis do processo, tais como temperatura de reação e composição do efluente ou do adsorvente, visto que ambos são amostras reais.

Por conseguinte, tais resultados atestam que os modelos são reprodutivos nas faixas de estudo e que o processo de otimização pode ser considerado válido.

A Figura 25 apresenta a amostra bruta de efluente têxtil (à esquerda) e as amostras após o experimento de validação nas condições 1 (três amostras centrais) e 2 (três amostras à direita), sendo possível observar uma considerável remoção de compostos que conferem cor ao efluente.

Figura 25 – Foto do efluente têxtil bruto (à esquerda) e das amostras pós-tratadas no experimento de validação



Fonte: elaborada pela autora (2021).

## 5.5 Etapa 5: Tempo de contato

### 5.5.1 Tempo de contato determinado com base na eficiência de remoção de matéria orgânica

A Tabela 23 mostra o efeito do tempo de contato na adsorção dos contaminantes orgânicos presentes no efluente têxtil, sob as seguintes condições: pH inicial de reação de 8,5 e concentração inicial do adsorvente igual a 300 g L<sup>-1</sup>.

Tabela 23 – Estudo do tempo de contato em relação à remoção de matéria orgânica

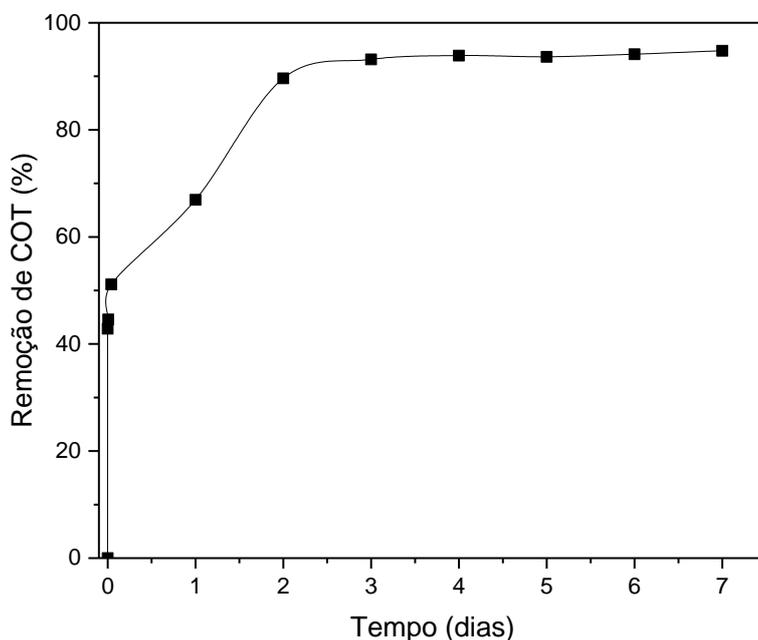
<b>Tempo (min)</b>	<b>Tempo (d)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
2	0,001	42,83
10	0,007	44,57
60	0,042	51,12
1440	1	66,91
2880	2	89,62
4320	3	93,15
5760	4	93,86
7200	5	93,64
8640	6	94,12
10080	7	94,77

Fonte: elaborada pelo autor.

Observando a Tabela 23, a máxima remoção de COT ocorreu com 7 dias de experimento (94,77 %).

Os dados relativos à remoção de matéria orgânica no decorrer do tempo estão ilustrados na Figura 26. Ao considerar que o objetivo é atingir uma remoção de COT igual ou superior a 80 %, o tempo de contato para atingir esse objetivo é de aproximadamente 36 h (1,5 dia).

Figura 26 – Estudo do tempo de contato em relação à remoção de matéria orgânica



Fonte: elaborada pela autora (2021).

É possível verificar que a remoção de matéria orgânica já é muito elevada desde o início da reação, atingindo-se uma remoção de 42,83 % de matéria orgânica nos dois minutos iniciais de contato. Percebe-se através da Figura 26, que em 2 dias atinge-se o tempo de equilíbrio. Portanto, os próximos experimentos serão realizados adotando-se um tempo de contato de 2 dias. Para aplicações industriais, o tempo de contato será definido de acordo com as remoções necessárias nessa etapa de tratamento, bem como a vazão de geração do efluente a ser tratado.

Após 2 dias de experimento, a capacidade de adsorção de compostos orgânicos na LAF foi de  $3,50 \text{ mg g}^{-1}$ . Amorim (2010) estudou a adsorção dos corantes RR 195 e RY145 pelo Pó de Alto-Forno (PAF), encontrando capacidades de adsorção de  $1,51 \text{ mg g}^{-1}$  e de  $1,68 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores são considerados baixos, comparados com os reportados por Otero *et al.* (2003), que utilizaram lodo de esgoto ativado como adsorvente para remoção do corante índigo carmine (*acid blue 74*), encontrando, por exemplo,  $60,04 \text{ mg g}^{-1}$ . Jain *et al.* (2003) também estudaram a remoção de corantes por meio de adsorção e encontraram para a remoção de *acid blue 113*,  $q_e = 2,1 \text{ mg g}^{-1}$  usando a lama de Alto-Forno e,  $q_e = 219 \text{ mg g}^{-1}$  usando um adsorvente carbonáceo (preparado a partir de pasta de carbono da indústria de fertilizantes).

Apesar da elevada eficiência obtida no processo de adsorção, verifica-se a necessidade de elevadas dosagens de resíduo. Todavia salienta-se a elevada geração desses resíduos no processo industrial siderúrgico (geração  $\approx 2.500,00 \text{ ton/mês}$ , segundo dados fornecidos pela

indústria em 2016) e a falta de aplicabilidade para os mesmos, a facilidade de obtenção do material, sua utilização em estado bruto, e os benefícios econômicos e ambientais com a destinação correta a partir do reaproveitamento na cadeia industrial, aplicando o conceito da economia circular.

### 5.5.2 Tempo de contato determinado com base na eficiência de remoção de cor

No tocante à remoção de cor no decorrer do tempo, ilustrou-se esse comportamento na Tabela 24 (condições de reação: pH inicial de 8,5 e concentração inicial do adsorvente de 300 g L<sup>-1</sup>). Observa-se que todas as remoções obtidas nesse experimento foram superiores ao objetivo proposto (de 90 % de remoção).

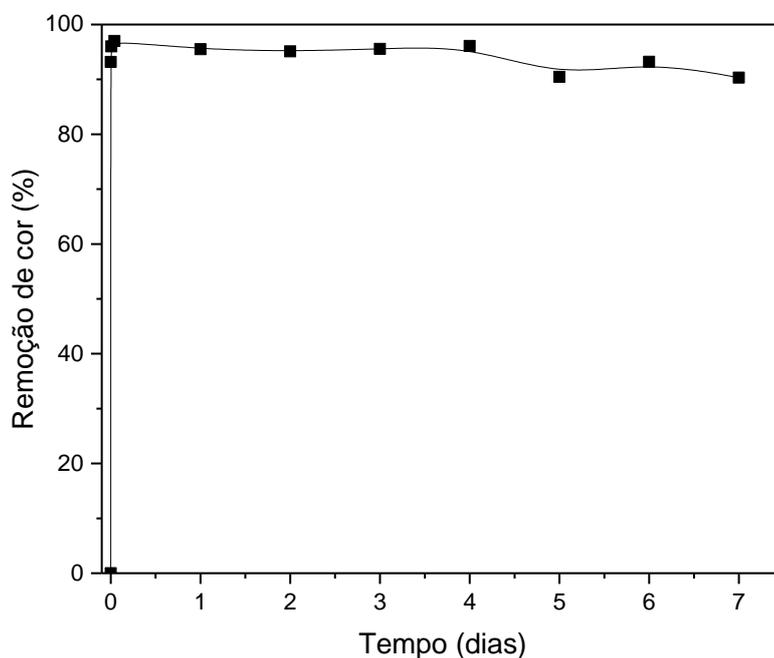
Tabela 24 – Estudo do tempo de contato em relação à remoção de cor

<b>Tempo (min)</b>	<b>Tempo (d)</b>	<b>Remoção de cor (%)</b>
2	0,001	93,19
10	0,007	96,00
60	0,042	97,00
1440	1	95,51
2880	2	95,11
4320	3	95,57
5760	4	96,09
7200	5	90,47
8640	6	93,22
10080	7	90,31

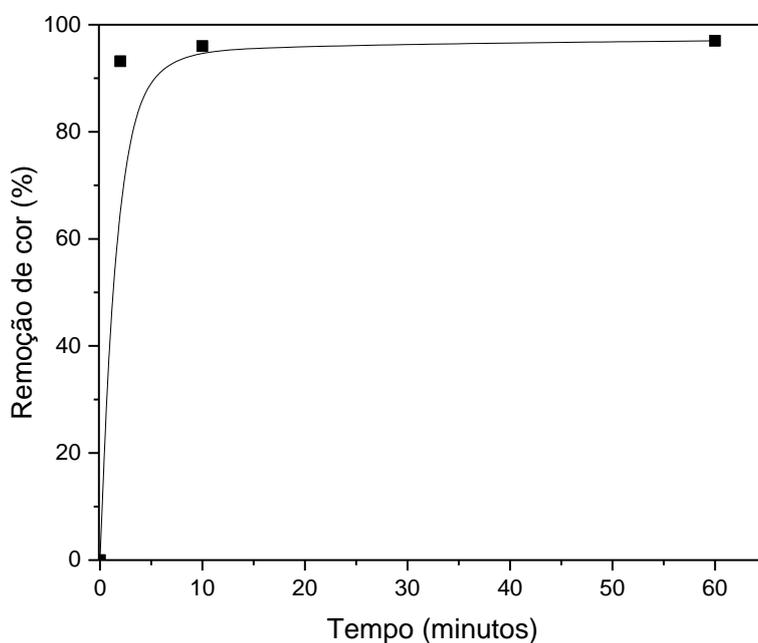
Fonte: elaborada pela autora (2021).

Os dados supracitados foram plotados na Figura 27 (a) e (b), onde é possível afirmar que a remoção de compostos que conferem cor ocorre muito rapidamente, obtendo-se em apenas 2 minutos, 93,19 % de remoção de cor. Na Figura 27 (b) fica evidente que o equilíbrio é atingido em apenas 10 minutos de experimento. A eficiência de remoção de cor reduz em tempos muito longos de reação (> 4 dias), devido à solubilização de compostos do resíduo que conferem cor ao efluente em tratamento.

Figura 27 – Estudo do tempo de contato em relação à remoção de cor



(a) Tempo total de 7 dias de reação



(b) Detalhe dos 60 min iniciais de reação

Fonte: elaborada pela autora (2021).

A remoção de cor do efluente foi verificada de forma muito mais rápida do que a remoção de matéria orgânica, e ocorreu quase que instantaneamente no início da reação, sendo progressivamente removidos os grupos que conferem carga orgânica ao efluente. Outros

trabalhos também constataram que a cinética de remoção de cor foi mais rápida do que a remoção de matéria orgânica (RODRIGUES; MADEIRA; BOAVENTURA, 2013; STARLING, 2016). No caso desses estudos, os processos empregados eram processos oxidativos avançados, cujos oxidantes promoviam a degradação inicial dos cromóforos presentes na estrutura dos corantes. Detalhes sobre os mecanismos de reação serão estudados a seguir.

## 5.6 Etapa 6: Mecanismos de Reação

### 5.6.1 *Balanço de massa*

A Tabela 25 apresenta a massa do resíduo, antes e após o processo de tratamento do efluente têxtil. Percebe-se que após o tratamento houve um aumento de  $0,3299 \pm 0,0006$  g, o que corresponde a um aumento de 2,20 %. Esse aumento de massa pode indicar a ocorrência de transferência de massa de determinados componentes do efluente, concentrando-se na superfície do resíduo, possivelmente por meio de adsorção física.

Tabela 25 – Balanço de massa

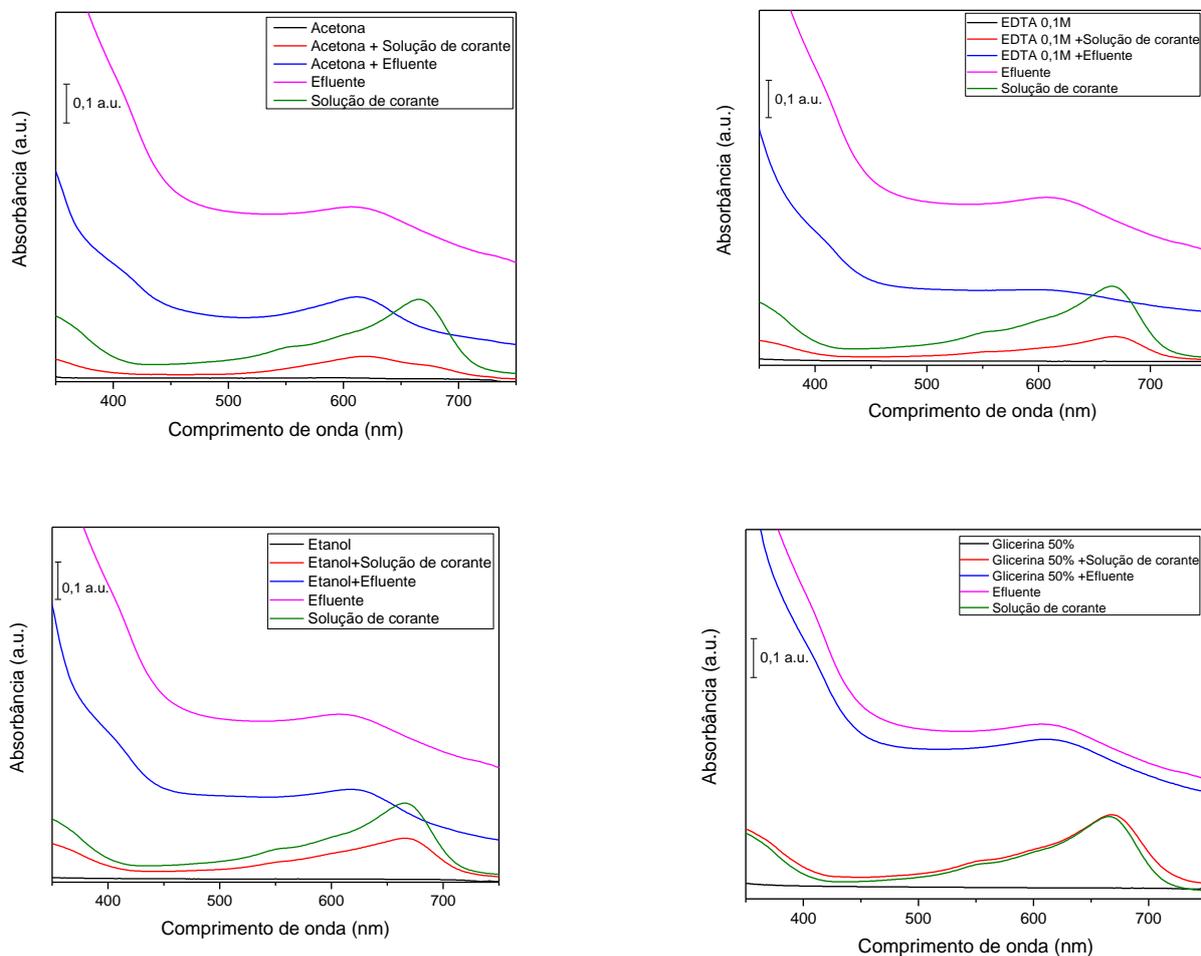
Ensaio	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Aumento de massa (g)
1	15,0006	15,3299	0,3293
2	15,0000	15,3304	0,3304
<b>Média (g)</b>			0,3299
<b>Desvio-padrão (g)</b>			0,0006

Fonte: elaborada pela autora (2021).

### 5.6.2 *Dessorção*

Primeiramente foi realizada uma avaliação da aplicabilidade dos eluentes (Figura 28). Pode-se verificar que todos os eluentes testados, ao serem misturados com a solução sintética de índigo ou com o efluente, apresentaram picos indicando a presença do corante. Caso algum dos eluentes selecionados não apresentasse pico de absorbância na região prevista, após a mistura com o efluente ou solução sintética, isso significaria que o eluente não é aplicável para a dessorção do adsorvato em questão. Portanto, esses quatro eluentes foram testados no processo de dessorção do corante.

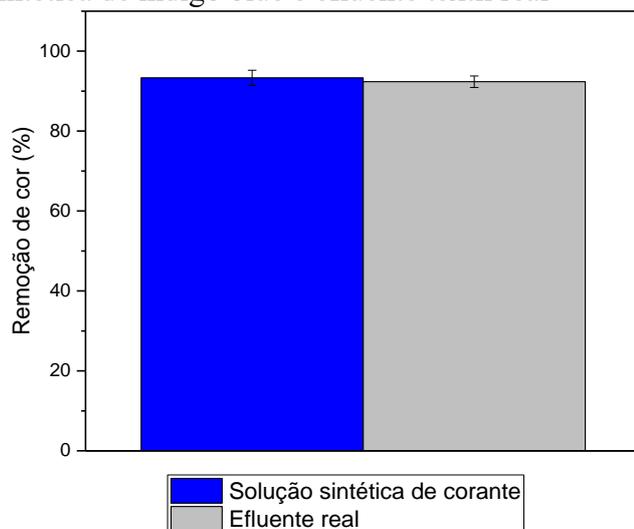
Figura 28 – Avaliação da eficiência dos eluentes: acetona, EDTA 0,1M, etanol e glicerina 50 %



Fonte: elaborada pela autora (2021).

O próximo passo foi a execução dos testes de adsorção do resíduo no tratamento de solução sintética de corante e de efluente real. Os resultados, em termos de remoção de cor, estão apresentados na Figura 29. As remoções foram:  $93,32 \pm 1,91$  % (solução sintética) e  $92,35 \pm 1,44$  % (efluente real), indicando eficiência do resíduo na remoção de cor de soluções sintéticas e de efluentes reais.

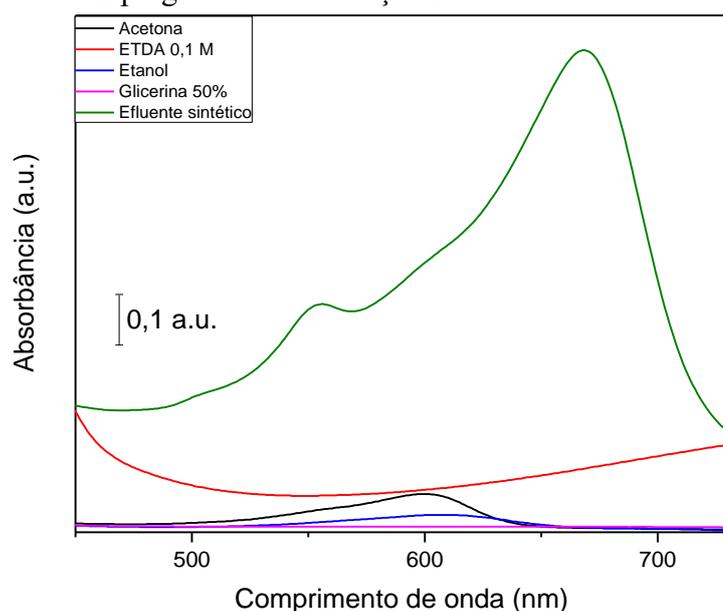
Figura 29 – Remoção de cor nos experimentos de adsorção usando a LAF no tratamento de solução sintética de índigo blue e efluente têxtil real



Fonte: elaborada pela autora (2021).

A etapa seguinte foi a execução dos ensaios de dessorção. Após a realização destes experimentos, foram plotados os gráficos representando a dessorção do índigo blue presente em adsorventes impregnados com solução sintética de corante e com efluente têxtil real. A seguir, estão apresentados os espectros de absorvância dos eluentes após o processo de dessorção do índigo blue presente em adsorventes impregnados com solução sintética de corante (Figura 30).

Figura 30 – Espectros de absorvância dos eluentes após dessorção do índigo blue presente em adsorventes impregnados com solução sintética de corante



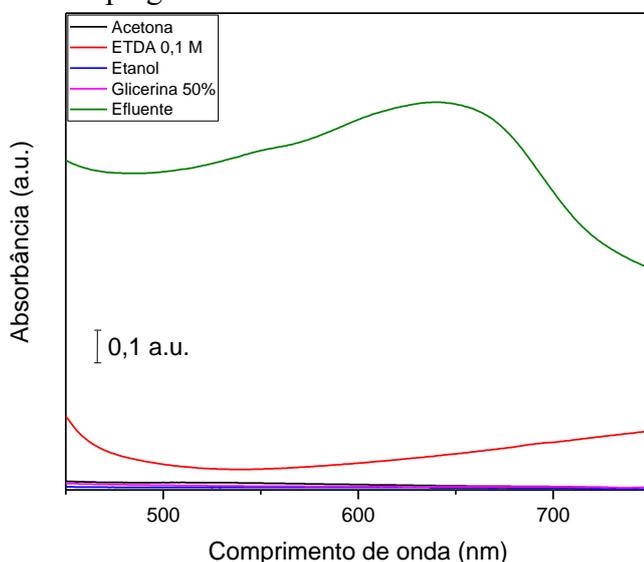
Fonte: elaborada pela autora (2021).

É possível observar que houve uma dessorção parcial promovida pelos eluentes: acetona, EDTA 0,1 M e etanol. A solução sintética usada no experimento de adsorção apresentava o comprimento de onda de máxima absorção centrado em 670 nm, enquanto a acetona e o etanol apresentaram picos máximos de absorbância em torno de 597 – 614 nm (Figura 30). A literatura reporta 610 nm como o comprimento típico de máxima absorbância do corante índigo sintético (SOUSA et al., 2008). Essa alteração referente ao pico máximo de absorbância também foi observada por outros autores, e pode ser explicada em razão da diferença dos grupos auxóforos para esses dois estados do índigo, uma vez que a complexidade do meio de reação pode interferir no comportamento do corante (CELIS et al., 2020; VAZ; FREITAS, 2013). O efeito relacionado à influência do solvente sobre o espectro de absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ , intensidade e forma) de certos corantes recebe o nome de solvatocromismo (JANG; JEN, 2011).

O intuito nesta seção foi avaliar a ocorrência de dessorção do corante sintético, mesmo que parcial. Portanto, foi possível verificar que ocorreu dessorção parcial, cujo tema pode ser alvo de futuras pesquisas, a fim de determinar as condições ótimas para maximizar a dessorção. Para fins mecanísticos, encontra-se uma evidência da possível contribuição da adsorção física nesse processo, que ocorre pela ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas, ao passo que uma reação baseada em adsorção química seria irreversível (HU; XU, 2020; NASCIMENTO et al., 2020).

A Figura 31 apresenta absorbância versus comprimento de onda na faixa de 450 a 750 nm, representando a dessorção do índigo blue presente nos adsorventes siderúrgicos impregnados com efluente têxtil real.

Figura 31 – Espectros de absorbância dos eluentes após dessorção de adsorvatos presentes em adsorventes impregnados com efluente têxtil real



Fonte: elaborada pela autora (2021).

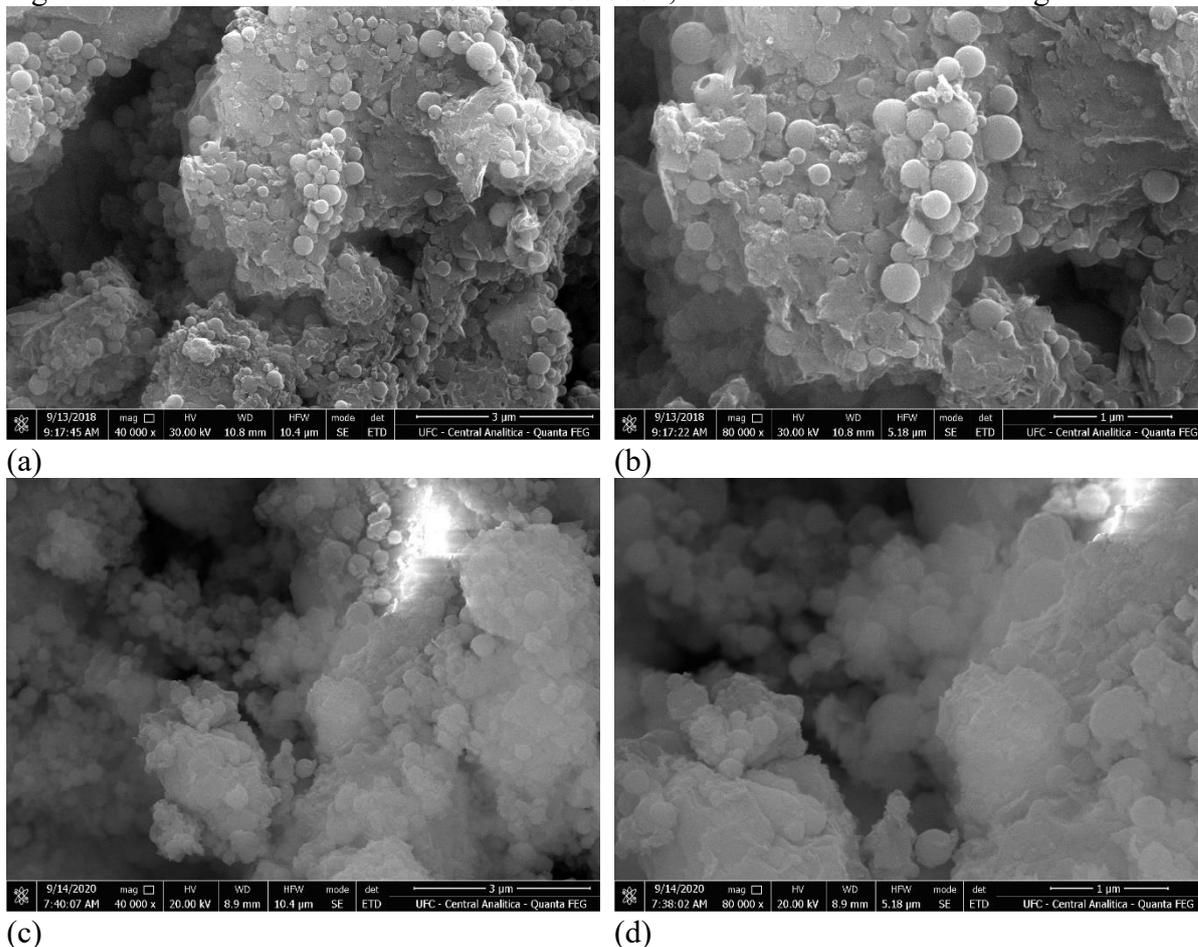
Foi possível identificar dessorção parcial promovida pelo EDTA 0,1 M, constatada pela presença de compostos que absorvem em diversos comprimentos de onda, inclusive nos comprimentos de onda associados ao corante índigo blue, entretanto o espectro de absorção deste eluente não apresentou pico típico do corante índigo.

### 5.6.3 Caracterização dos resíduos após tratamento

#### 5.6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia da LAF antes e após tratamento foi analisada por MEV, e sua composição por meio de EDS. As micrografias obtidas por MEV com diferentes magnitudes de aumento estão retratadas na Figura 32.

Figura 32 – Micrografias MEV da LAF, (a) e (b) antes, (c) e (d) depois do tratamento. As magnitudes de aumento foram de 40.000x e 80.000x, conforme indicado nas imagens



Fonte: elaborada pela autora (2021).

As micrografias mostram a presença de partículas de formato esférico e de formato irregular. Analisando as amostras de resíduo antes e após o processo de tratamento, não são perceptíveis mudanças na morfologia do material.

A composição química da LAF foi obtida através de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), conforme Tabela 26.

Tabela 26 – Composição química por mapeamento através de EDS do resíduo bruto, após teste em branco e após tratamento de efluente real

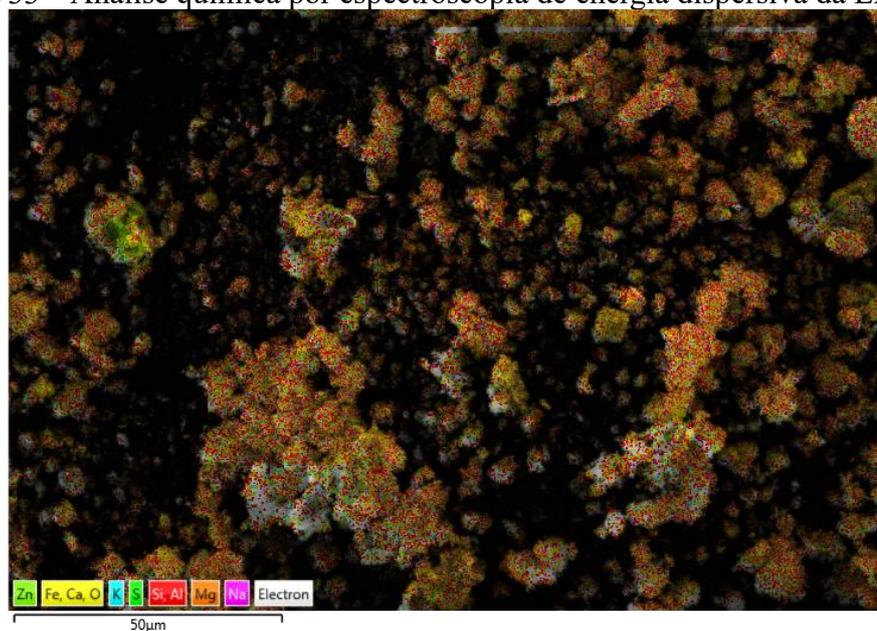
Resíduo bruto (LAF)		LAF após teste em branco		LAF após tratamento de efluente real	
Composição	Quantidade (% m/m)	Composição	Quantidade (% m/m)	Composição	Quantidade (% m/m)
<b>O</b>	28,6	<b>O</b>	24,3	<b>O</b>	26,8
<b>Fe</b>	16,4	<b>Fe</b>	28,4	<b>Fe</b>	18,1
<b>Zn</b>	11,9	<b>Zn</b>	13,6	<b>Zn</b>	15,0
<b>Si</b>	12,4	<b>Si</b>	14,8	<b>Si</b>	14,1
<b>Al</b>	6,0	<b>Al</b>	6,6	<b>Al</b>	6,7
<b>Ca</b>	10,0	<b>Ca</b>	4,7	<b>Ca</b>	5,1
<b>K</b>	5,1	<b>K</b>	4,4	<b>K</b>	5,0
<b>Na</b>	1,0	<b>Na</b>	0,9	<b>Na</b>	1,6
<b>S</b>	6,4	<b>S</b>	1,0	<b>S</b>	1,5
<b>Mg</b>	1,1	<b>Mg</b>	1,2	<b>Mg</b>	1,3
<b>Cu</b>	1,1	-	-	-	-

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Em todas as amostras analisadas, as partículas são constituídas predominantemente, em termos de porcentagem de massa, de: oxigênio e ferro. Comparando a LAF com a LAF após tratamento de efluente real, não foram identificadas mudanças muito significativas de composição. O único composto que está presente apenas na amostra bruta é o cobre, no entanto este elemento foi identificado nas análises de FRX da LAF, tanto antes quanto após o processo de tratamento (item 5.6.3.4, a seguir). Nota-se uma diminuição nas quantidades dos elementos cálcio e enxofre na LAF após tratamento, que podem ter sido transferidos para o meio líquido, o que é coerente com os resultados obtidos nas análises do efluente pós-tratado em termos de dureza e sulfatos.

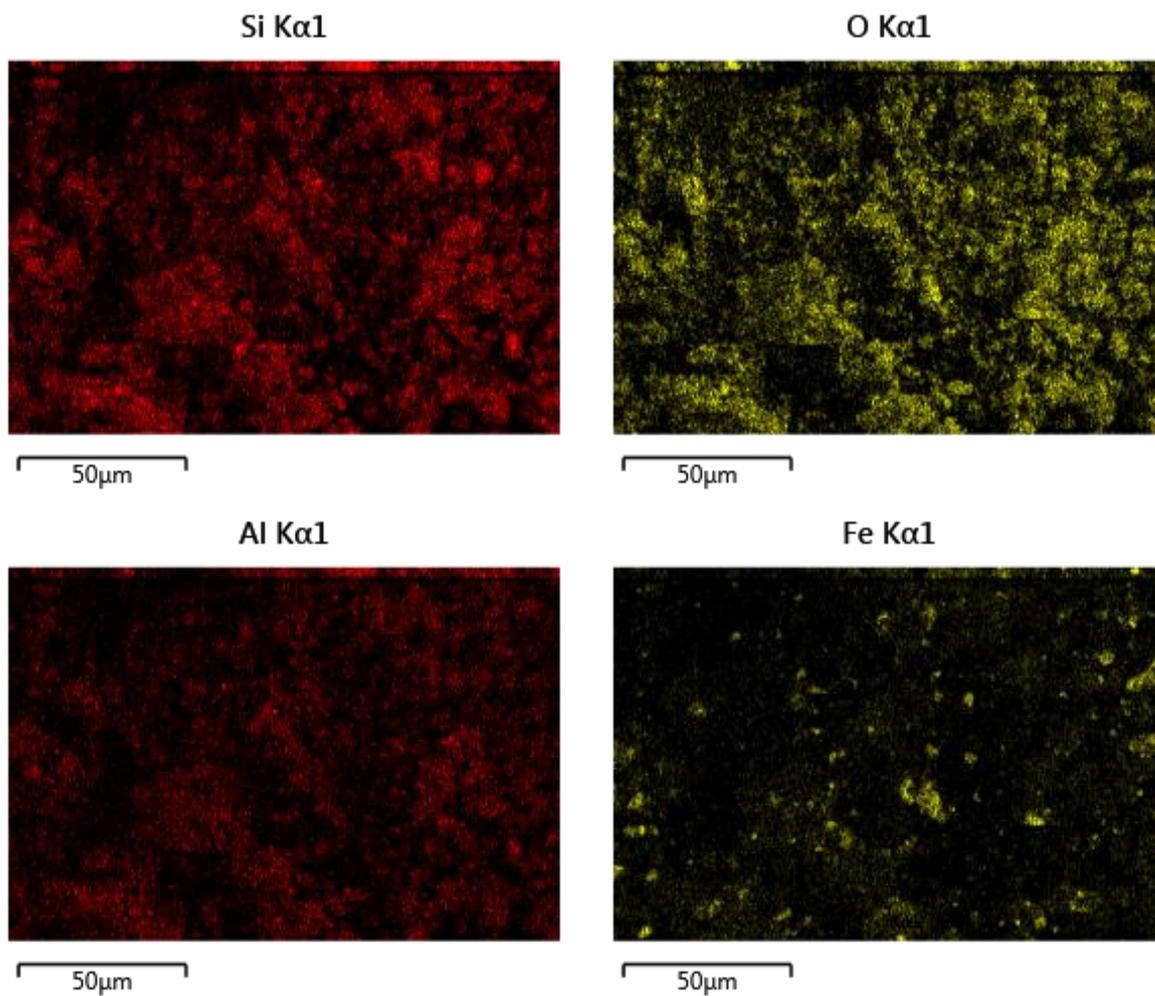
A seguir, a análise química por espectroscopia de energia dispersiva da LAF após tratamento do efluente têxtil (Figura 33). Fica clara a predominância de elementos como ferro, oxigênio, cálcio, zinco, silício e alumínio, pelos motivos já discutidos na seção 5.3, como pode ser observado também na Figura 34.

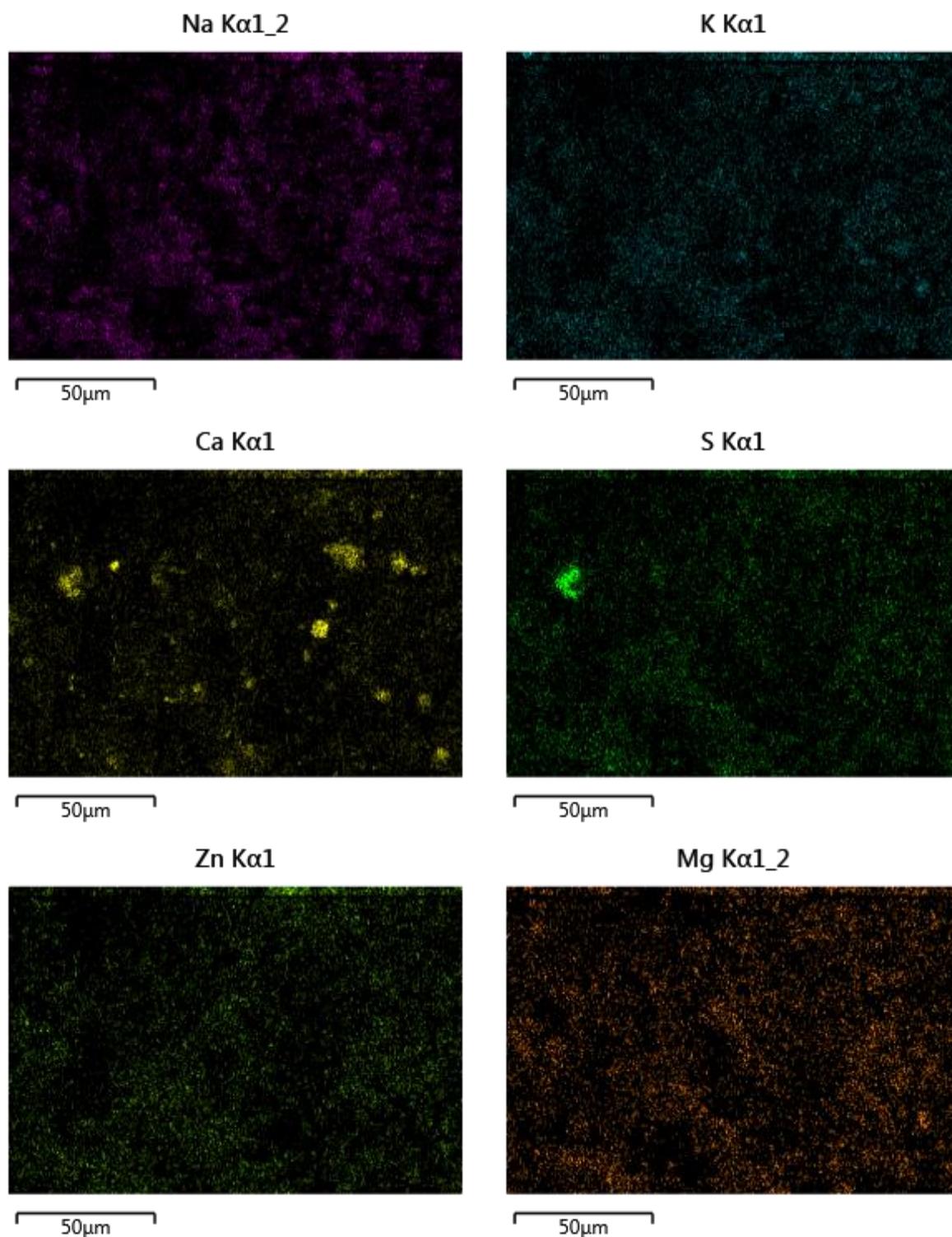
Figura 33 – Análise química por espectroscopia de energia dispersiva da LAF (visão geral)



Fonte: elaborada pela autora (2021).

Figura 34 – Análise química por espectroscopia de energia dispersiva da LAF (visão específica de cada elemento)





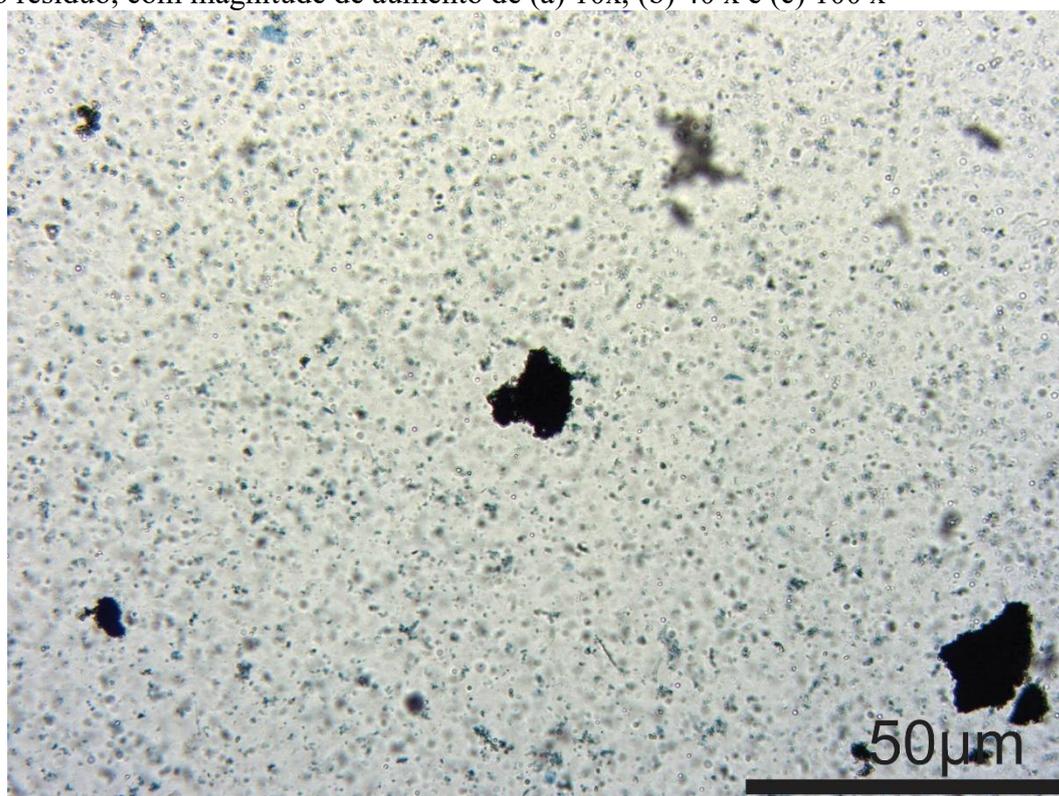
Fonte: elaborada pela autora (2021).

#### 5.6.3.2 Microscopia ótica da interação resíduo-efluente

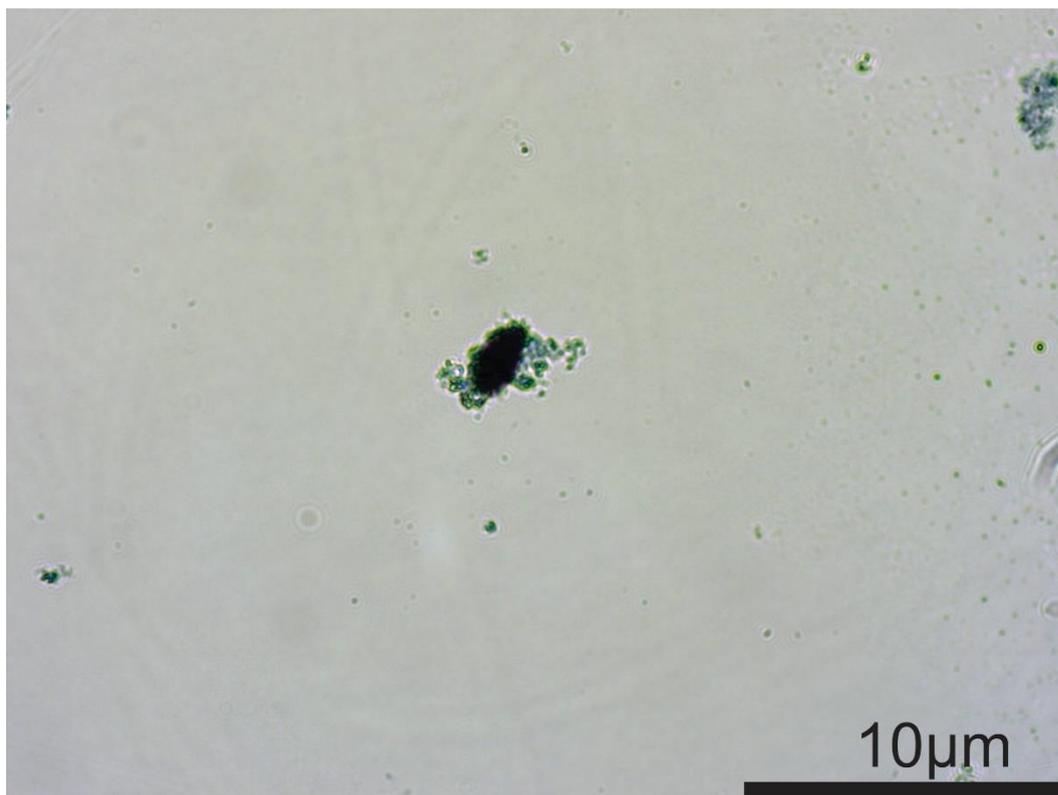
A composição e morfologia foram analisadas por imagens de microscopia ótica. Na Figura 35, as micrografias foram obtidas imediatamente após o contato entre o efluente e o

resíduo, sendo retratadas nessas imagens apenas a interação efluente/resíduo, em diferentes magnitudes de aumento. Na Figura 36, o resíduo e o meio líquido foram submetidos a contato e agitação por 48 h e trata-se de imagens do efluente bruto, pós-tratado e o branco (água destilada submetida ao contato com o resíduo). Para ambas as figuras, após o contato não houve separação do resíduo, uma vez que o intuito é visualizar como se dá a interação resíduo/efluente.

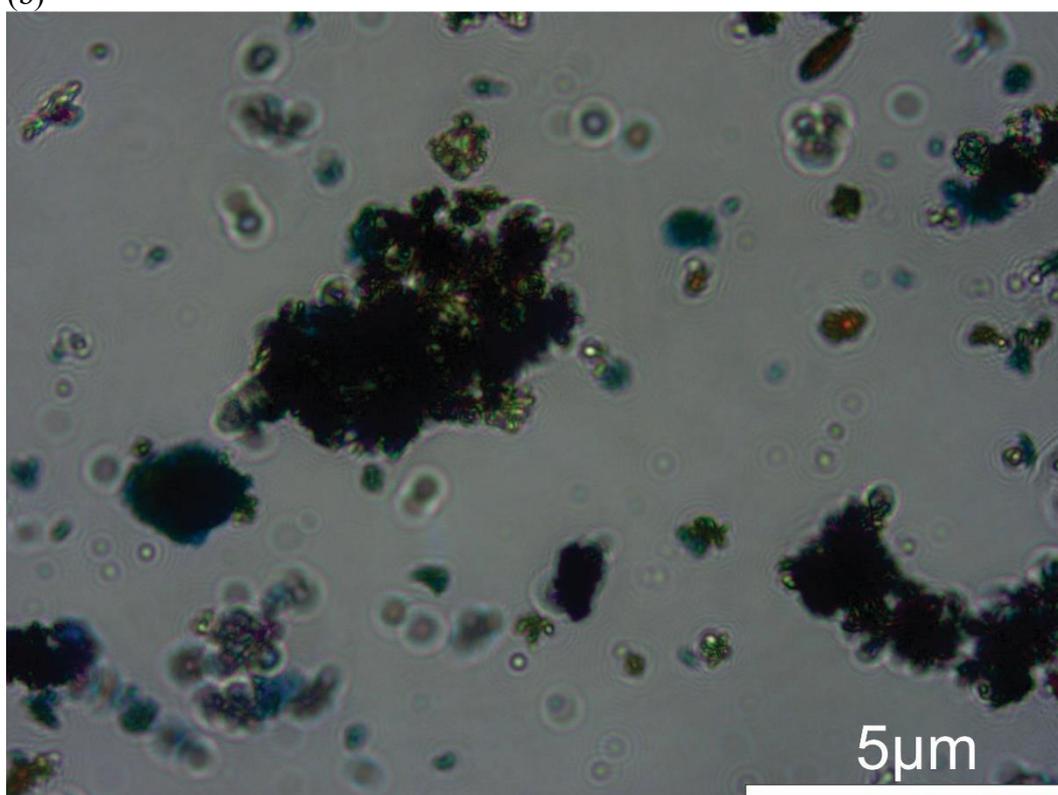
Figura 35 – Imagens de microscopia ótica do efluente bruto imediatamente após o contato com o resíduo, com magnitude de aumento de (a) 10x, (b) 40 x e (c) 100 x



(a)



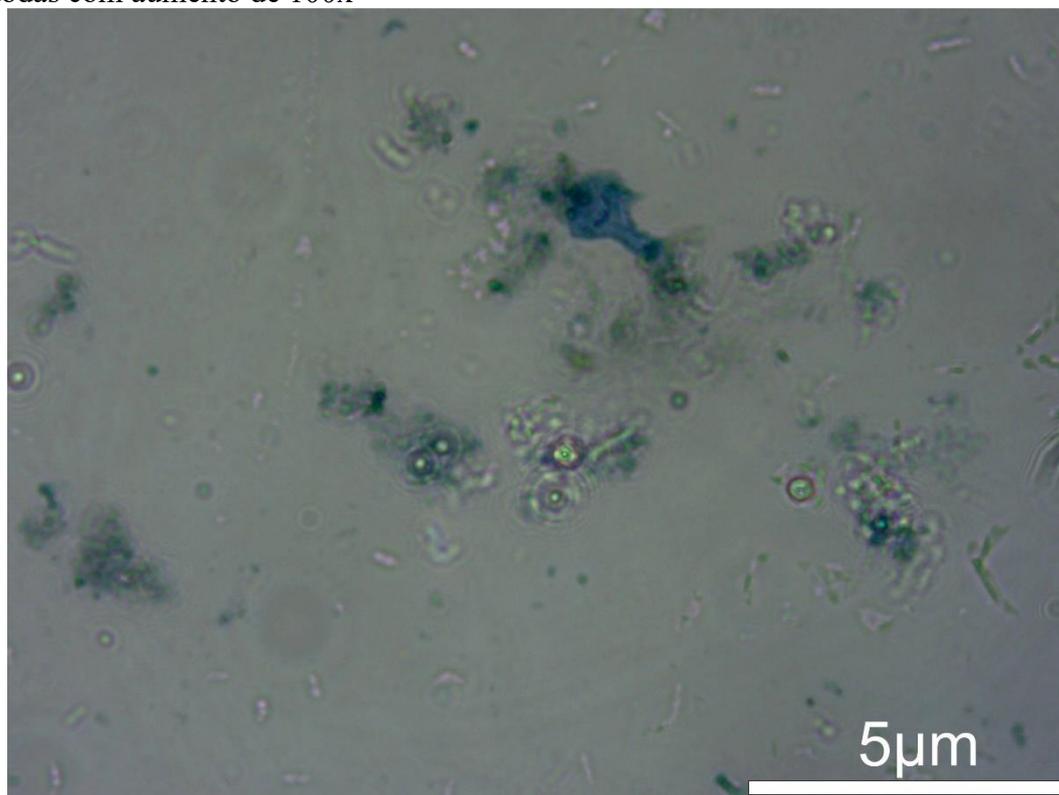
(b)



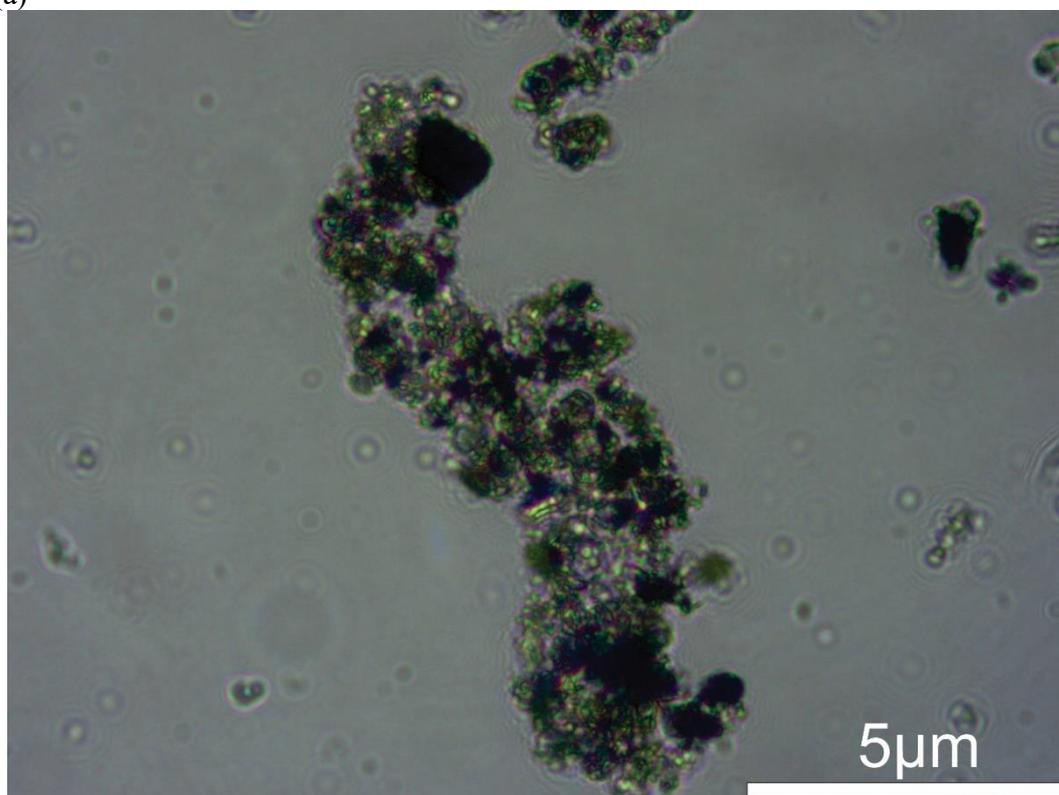
(c)

Fonte: elaborada pela autora (2021).

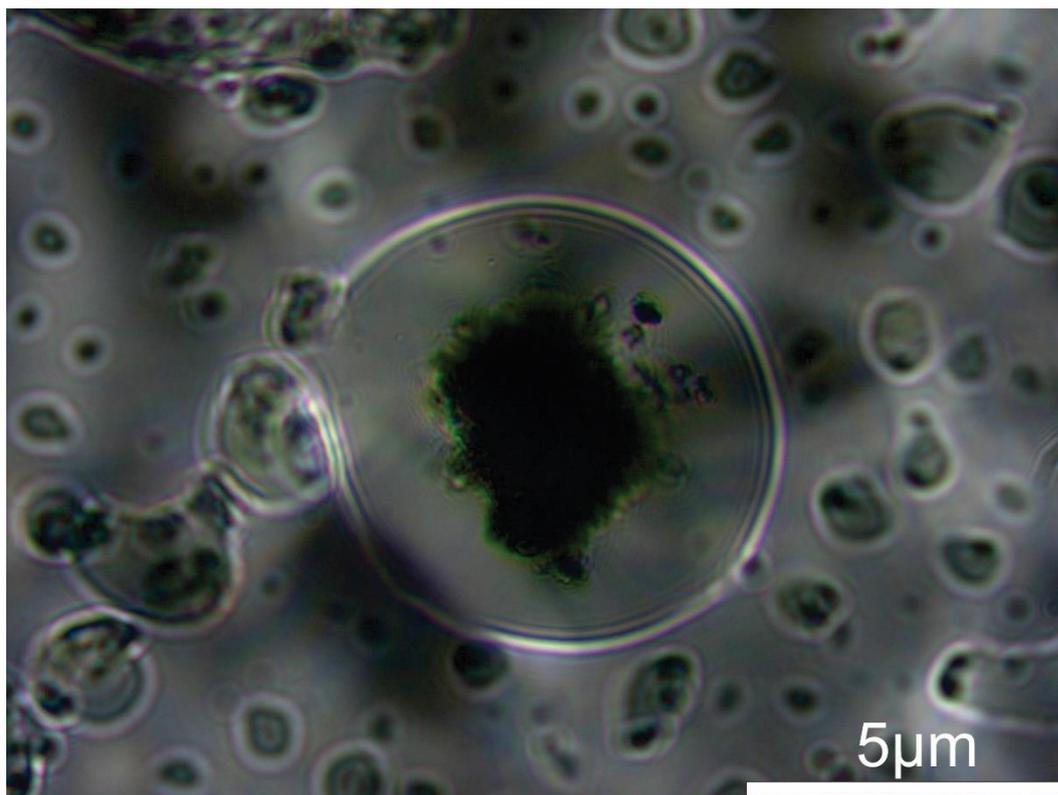
Figura 36 – Imagens de microscopia ótica do (a) efluente bruto, (b) pós-tratado e (c) branco, todas com aumento de 100x



(a)



(b)



(c)

Fonte: elaborada pela autora (2021).

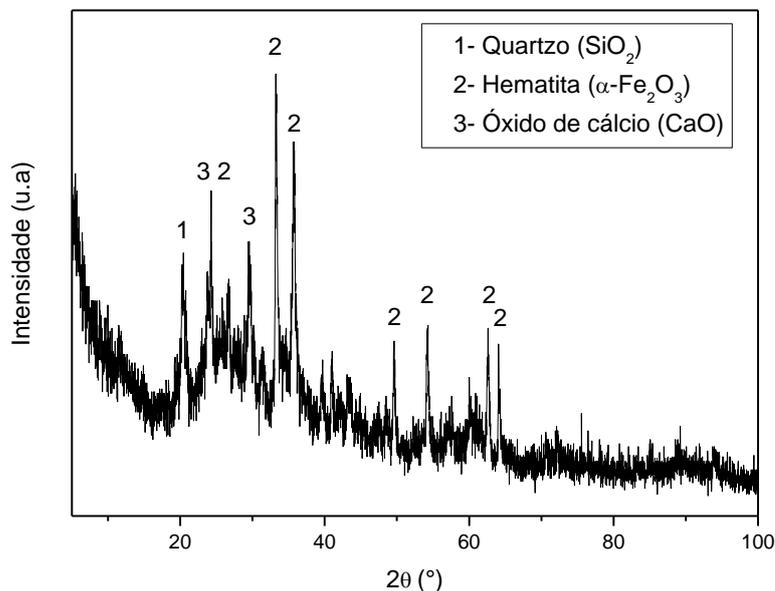
Observando a Figura 35, identificam-se partículas mais escuras, na cor preta, que são referentes ao resíduo siderúrgico, ao passo que se observa a presença de partículas na cor azul, que estão relacionadas ao efluente têxtil. Pode-se verificar a presença de partículas de menores dimensões na cor azul ligadas a uma partícula maior na cor preta, Figura 35 (b) e (c), o que sugere uma interação superficial entre resíduo/poluentes. Imagens de microscopia ótica do efluente bruto, pós-tratado e branco, com aumento de 100x (Figura 36), revelam a presença de um agregado de diversas partículas na Figura 36 (b), enquanto se pode constatar que na amostra em branco não há ligações de partículas menores ao resíduo, Figura 36 (c).

#### 5.6.3.3 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X da LAF após tratamento está apresentado na Figura 37. Constata-se a presença das seguintes fases cristalinas: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), exatamente as mesmas fases que foram identificadas na amostra bruta. Essa é uma evidência da ocorrência de adsorção física, tendo em vista que não houve mudança nas fases cristalinas identificadas no material. No pico que ocorreu em torno de  $2\theta$  igual a 24,2, houve praticamente uma sobreposição de fases, cujos pares ordenados ( $2\theta$ ; intensidade) foram:

(24,165; 40) para o óxido de cálcio e (24,213; 31,3) para a hematita.

Figura 37 – Difratoograma de raios-X da lama siderúrgica após adsorção



Fonte: elaborada pela autora (2021).

#### 5.6.3.4 Fluorescência de raios-X (FRX)

A partir da técnica de Fluorescência de raios-X, realizou-se a análise da composição química da lama siderúrgica antes e após o processo de tratamento. A partir da Tabela 27, observa-se que o elemento ferro é predominante em todas as amostras, o que confirma o resultado das análises de DRX, acerca da presença de óxido de ferro (hematita). Outros elementos predominantes são: zinco, cálcio e silício, que são típicos de resíduos como a LAF, conforme já foi discutido na seção 5.3. Em geral, percebe-se que não houve mudanças significativas na composição química das amostras, apenas pequenos aumentos e reduções na porcentagem de massa dos elementos químicos, que estão coerentes com os resultados da análise do efluente pós-tratado. Por exemplo, por meio desses resultados justifica-se o aumento no efluente pós-tratado dos valores da dureza, cloretos e sulfatos, uma vez que houve, respectivamente, diminuição da presença de cálcio, cloro e enxofre na LAF após o tratamento.

Tabela 27 – Composição química determinada através de FRX da LAF, LAF após teste em branco e após tratamento de efluente real

Resíduo bruto (LAF)		LAF após teste em branco		LAF após tratamento de efluente real		Média	Desvio-padrão
Elemento	Composição química (% massa)	Elemento	Composição química (% massa)	Elemento	Composição química (% massa)	(% massa)	(± % massa)
<b>Fe</b>	33,66	<b>Fe</b>	41,31	<b>Fe</b>	39,24	38,07	3,23
<b>Zn</b>	20,06	<b>Zn</b>	23,93	<b>Zn</b>	24,27	22,75	1,91
<b>Si</b>	9,84	<b>Si</b>	10,58	<b>Si</b>	10,48	10,30	0,32
<b>Ca</b>	15,40	<b>Ca</b>	8,01	<b>Ca</b>	8,22	10,55	3,44
<b>K</b>	6,07	<b>K</b>	5,36	<b>K</b>	5,70	5,71	0,29
<b>Al</b>	4,12	<b>Al</b>	3,92	<b>Al</b>	4,91	4,32	0,43
<b>Pb</b>	3,77	<b>Pb</b>	4,43	<b>Pb</b>	4,68	4,29	0,38
<b>S</b>	5,61	<b>S</b>	1,21	<b>S</b>	1,15	2,66	2,09
<b>Rb</b>	0,63	<b>Rb</b>	0,58	<b>Rb</b>	0,54	0,58	0,04
<b>Mn</b>	0,24	<b>Mn</b>	0,28	<b>Mn</b>	0,25	0,26	0,02
<b>Cl</b>	0,33	<b>Cl</b>	0,09	<b>Cl</b>	0,12	0,18	0,11
<b>-</b>	-	<b>P</b>	0,30	<b>P</b>	0,33	0,32	0,01
<b>Cu</b>	0,10	<b>-</b>	-	<b>Cu</b>	0,11	0,11	0,00
<b>Sr</b>	0,14	<b>-</b>	-	<b>-</b>	-	-	-

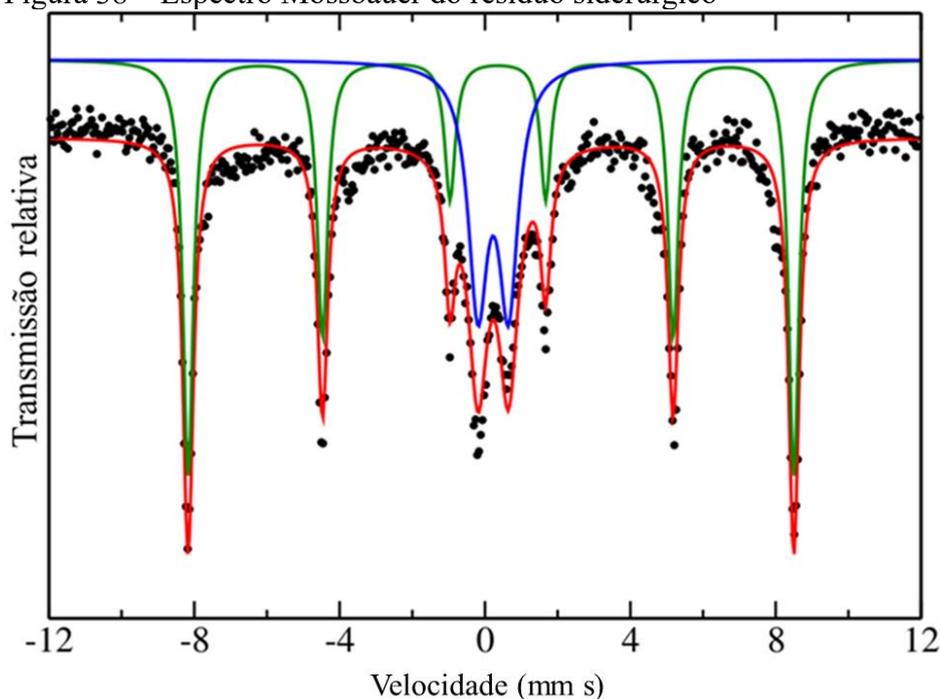
Fonte: elaborada pela autora (2021).

A fim de comparar os resultados de FRX para cada elemento químico no tocante ao tipo de amostra, foram calculados as médias e os desvios-padrão. O primeiro e o terceiro maiores desvios-padrão foram encontrados, respectivamente, para os elementos cálcio e enxofre, cujos resultados apontam para uma solubilização desses elementos. O segundo maior desvio-padrão foi constatado para o elemento ferro, que apesar do aumento sofrido após o tratamento, esse aumento foi verificado tanto no efluente quanto na água destilada (a qual não possuía ferro em sua constituição). Portanto, esses resultados apontam para pequenas diferenças entre as amostras analisadas, apresentando desvio-padrão < 3,5 (± % massa).

#### 5.6.3.5 Espectroscopia Mössbauer

A quantificação das proporções de cada fase de óxidos de ferro foi realizada via Espectroscopia Mössbauer (Figura 38). Os parâmetros hiperfinos das amostras de resíduo siderúrgico pós-tratamento estão compilados na Tabela 28.

Figura 38 – Espectro Mössbauer do resíduo siderúrgico



Fonte: elaborada pela autora (2021).

Tabela 28 – Parâmetros hiperfinos das amostras de resíduo siderúrgico

Fase	Sítios	$\delta^a$ (mm/s)	$\Delta^b$ (mm/s)	$B_{hf}^c$ (T)	Área (%)
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita)	Sexteto (verde)	0,37	-0,19	51,7	65,5
-	Dubleto (azul)	0,33	0,84	***	34,5

<sup>a</sup> Deslocamento isomérico ( $\delta$ ); <sup>b</sup> Desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ); <sup>c</sup> Campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ).  
Fonte: elaborada pela autora (2021).

Os espectros de Mössbauer e os parâmetros hiperfinos (Figura 38 e Tabela 28) obtidos para a amostra da lama siderúrgica comprovam a presença de fases de óxido de ferro, apresentando um sexteto referente à fase hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 65,5 %) e um dubleto (34,5 %). A presença de hematita corrobora com os resultados encontrados na análise de DRX. O dubleto encontrado nesta seção possui parâmetros hiperfinos semelhantes aos identificados no dubleto da amostra de resíduo antes do tratamento, o que indica que essa fase de ferro ainda está presente na amostra.

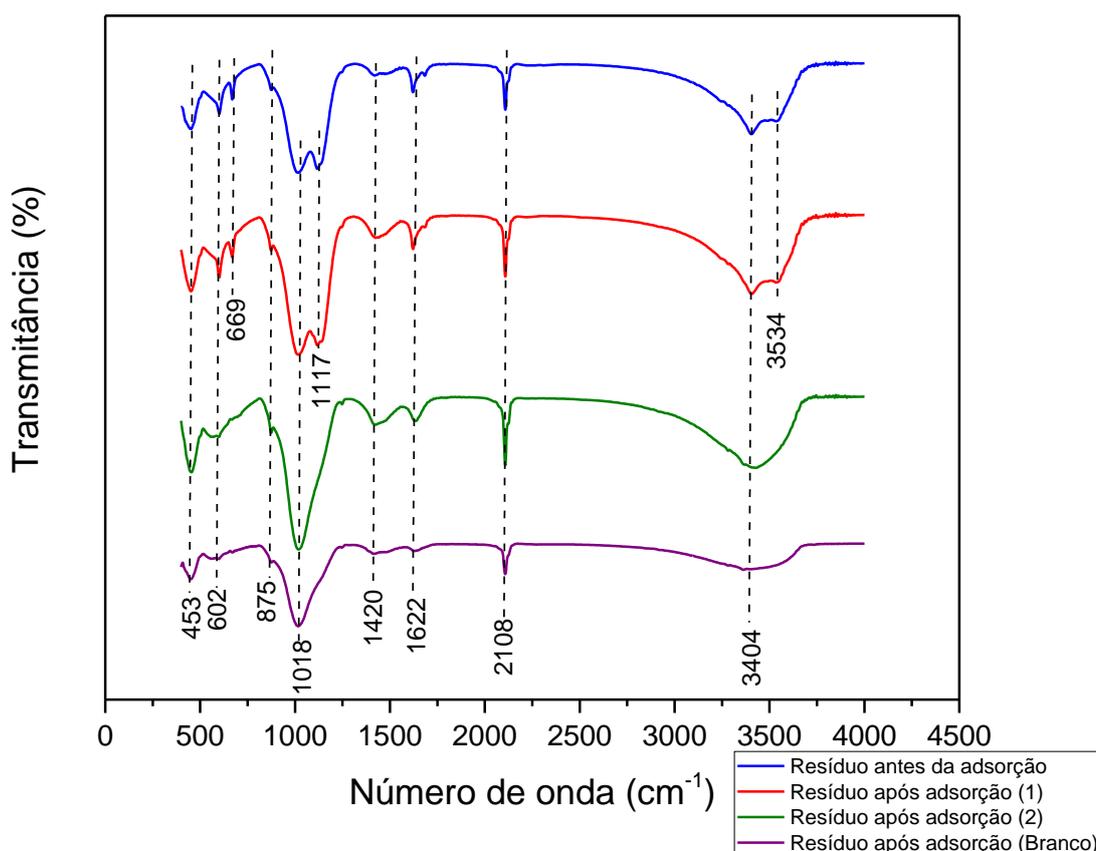
Comparando com os espectros de Mössbauer da LAF bruta (item 5.3.5), percebe-se que a magnetita não está presente na Figura 38. Como foi discutido no item 5.3.5, a magnetita não é um componente ferroso majoritário na LAF bruta. Se levarmos em conta que a magnetita apresenta uma tendência de ser convertida a hematita a depender do estímulo, não é improvável ter havido algo desse tipo em decorrência do processo de tratamento usando a amostra. A

justificativa para tal reside na relativa facilidade de oxidação de ferro quando em contato com um meio que tenha esse potencial.

#### 5.6.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A partir da análise de infravermelho, é possível identificar grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção. Na Figura 39, estão presentes os espectros: da LAF bruta; da LAF após o tratamento, ambas as amostras foram utilizadas para tratar efluente têxtil sob as mesmas condições (pH 8,5, dosagem de  $300 \text{ g L}^{-1}$ , agitação constante a 200 rpm por 48 h,  $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ); e do branco (ensaio de adsorção conduzido com água destilada, sob as mesmas condições supracitadas).

Figura 39 – Espectros de infravermelho para a LAF bruta, LAF após adsorção e o branco, realizados sob as seguintes condições: pH 8,5, dosagem de  $300 \text{ g L}^{-1}$ , agitação constante a 200 rpm por 48 h,  $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pela autora (2021).

Na Tabela 29 estão relacionadas algumas bandas identificadas na amostra bruta e na amostra após o tratamento, e as respectivas atribuições.

Tabela 29 – Bandas de absorção no espectro vibracional de infravermelho e suas respectivas atribuições

Faixas de bandas identificadas (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	Referência
400-600	Conexões Si-O-Si e Si-O-Al	Yue et al. (2014) Yasipourtehrani et al. (2017)
450-600	É característica comum de diferentes óxidos. Bandas nesta região foram observadas em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, ferritas e a maioria dos óxidos metálicos	Navarro, Díaz e Villa-García (2010)
400-800	Vibrações de deformação da banda Si-O	Wang et al. (2014)
570-590	Vibração Fe-O da magnetita	Vidal et al. (2021)
600-800	Vibrações de flexão da banda tetraédrica de SiO <sub>4</sub>	Wang et al. (2014)
900-1200	Vibrações de alongamento de Si-O	Wang et al. (2014)
950-1100	Vibrações da ligação O-H de óxi-hidróxidos de alumínio e óxi-hidróxidos de ferro e vibrações de alongamento de Si-O de sílica e silicatos	Navarro, Díaz e Villa-García (2010)
875 1420-1480	Bandas de flexão CO <sub>3</sub> da calcita e alongamento C-O do íon CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Navarro, Díaz e Villa-García (2010) Wang et al. (2014) Pereira, Ramos e Silva (2020)
1622	Deformações angulares ( $\delta_a$ ) da ligação O-H, que se deve, possivelmente, às moléculas de água aderidas na superfície do resíduo devido à umidade do meio	Wang et al. (2014) Santos (2019)
2108	Estiramentos CN	Hanna et al. (1995)
3200-3800	Estiramentos ( $\nu$ ) da ligação O-H	Wang et al. (2014) Santos (2019) Vidal et al. (2021)

Fonte: elaborada pela autora (2021).

A partir da Figura 39, é possível observar a semelhança entre os espectros das amostras antes e após adsorção, principalmente entre a amostra bruta e a amostra após adsorção (1). Percebe-se também a semelhança entre os espectros das amostras após adsorção (2) e o branco. Estas constatações indicam que o resíduo siderúrgico, após o processo de tratamento, não perdeu identidade química (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005).

Comparando os espectros do branco e da LAF antes do tratamento apresentados na Figura 39, pode-se observar que o contato do resíduo com a água foi capaz de promover alterações nas bandas em torno de: 669 cm<sup>-1</sup>, referida como vibrações de flexão da banda

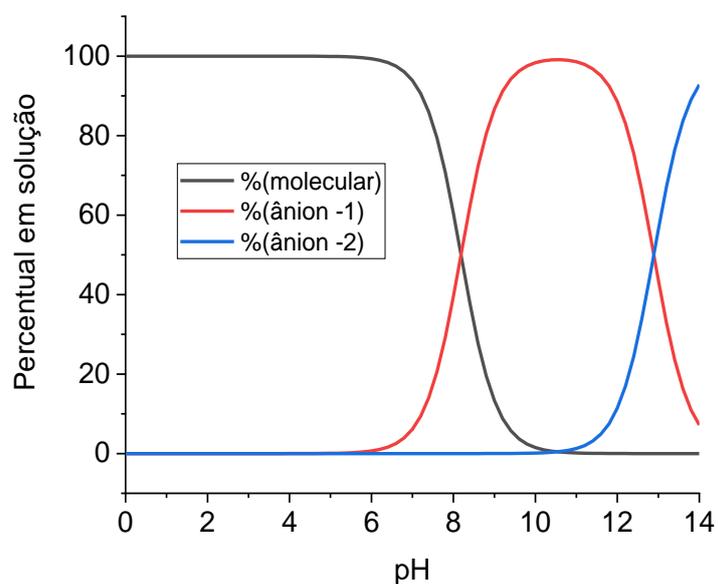
tetraédrica de SiO<sub>4</sub> e vibrações de deformação da banda Si-O (WANG et al., 2014); 1117 cm<sup>-1</sup>, atribuída a vibrações da ligação O-H de óxi-hidróxidos de alumínio e óxi-hidróxidos de ferro (NAVARRO; DÍAZ; VILLA-GARCÍA, 2010) e a vibrações de alongamento de Si-O (WANG et al., 2014); 3534 cm<sup>-1</sup>, reportada como estiramentos (ν) da ligação O-H (VIDAL et al., 2021). Portanto, as mudanças observadas no resíduo após adsorção (2), foram decorrentes desse contato com a água. O objetivo dessa análise foi averiguar se houveram mudanças nos grupamentos funcionais orgânicos que pudessem indicar a ocorrência de uma quimissorção. Entretanto esses resultados sugerem que as alterações observadas nos grupamentos funcionais orgânicos que caracterizam o material não são decorrentes de uma reação química, uma vez que no branco foram verificadas estas mesmas alterações. Importante salientar que na adsorção física, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvente e do adsorvato não são alteradas (NASCIMENTO et al., 2020). Portanto, estes resultados apontam para a ocorrência de adsorção física entre adsorvente e adsorvato.

#### **5.6.4 Cálculos computacionais**

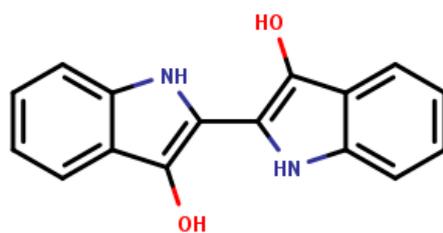
##### *5.6.4.1 Equilíbrio químico da molécula de leucoíndigo blue em solução*

Para que seja possível uma reprodução mais fiel do ambiente químico existente na adsorção de leucoíndigo blue pelo resíduo metalúrgico, foi realizado um cálculo de distribuição molecular do leucoíndigo blue em função do pH, encontrando-se os pKas das moléculas como iguais a 8,19 (pKa correspondente à formação do ânion -1) e 12,89 (pKa correspondente à formação do ânion -2). A Figura 40 apresenta o diagrama de distribuição de espécies em função do pH (a) e as formas da molécula de leucoíndigo. Como o pH do meio utilizado nos experimentos foi em torno de 8,5, considera-se que a molécula de leucoíndigo blue está desprotonada na forma ânion (-1), Figura 40 (c).

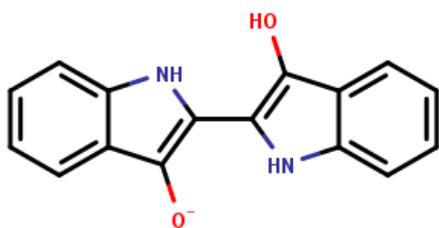
Figura 40 – Diagrama de distribuição de espécies em função do pH (a) e as formas da molécula de leucoíndigo relacionadas: estrutura molecular (b), ânion -1 (c) e ânion -2 (d)



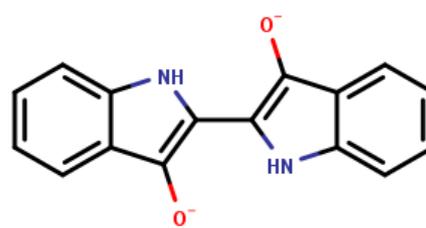
(a)



(b)



(c)

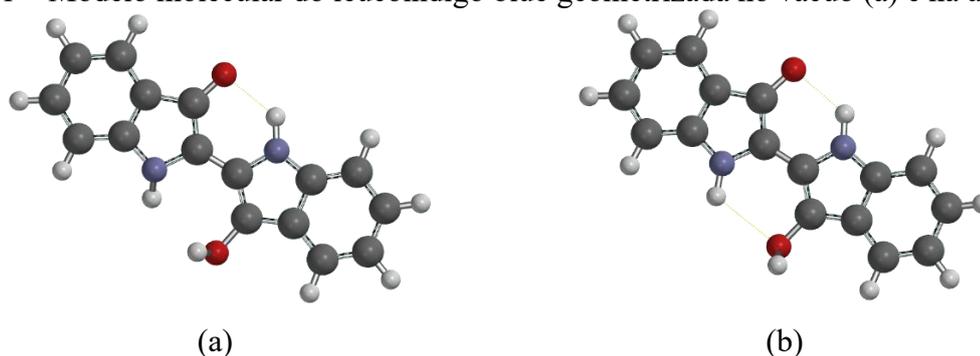


(d)

Fonte: Campos (2020).

A Figura 41 mostra os modelos moleculares da molécula de leucoíndigo blue geometrizadas no vácuo e em água via Modelo CPCM de solvente implícito.

Figura 41 – Modelo molecular do leucoíndigo blue geometrizada no vácuo (a) e na água (b)

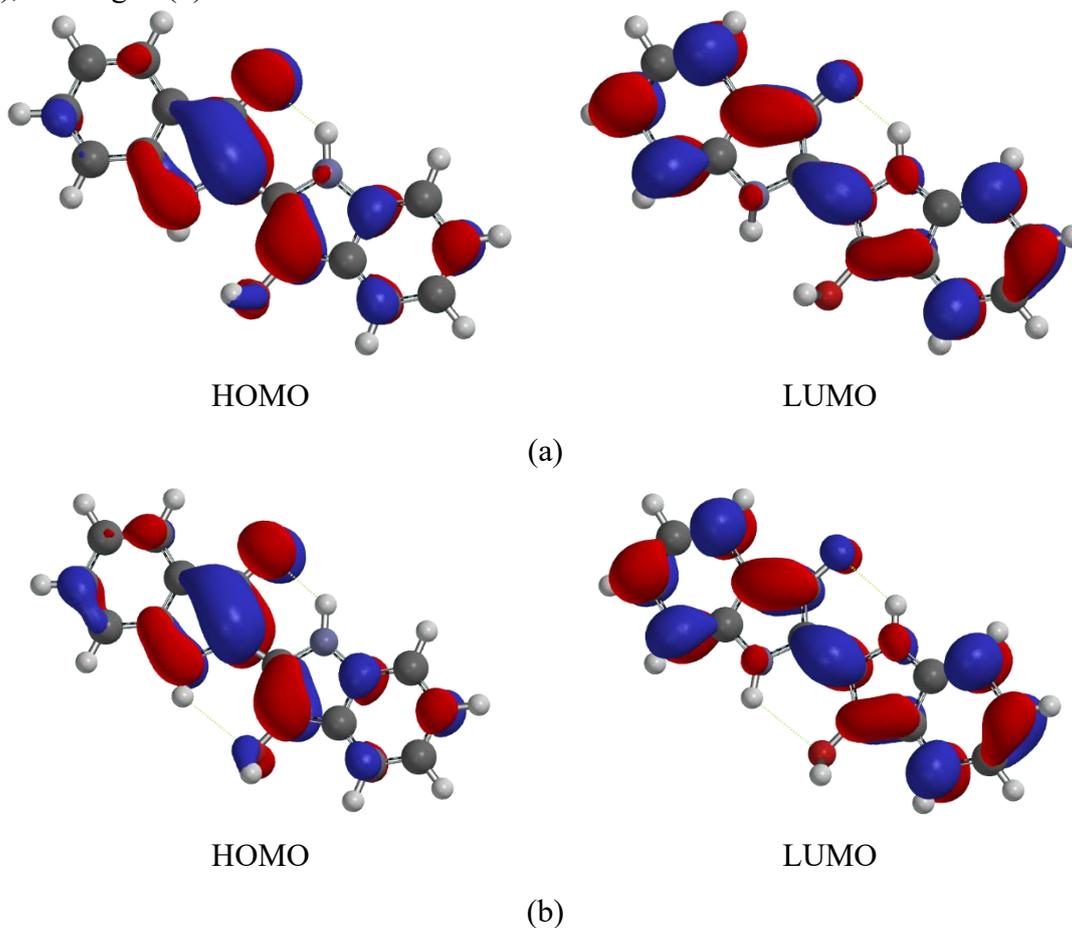


Fonte: Campos (2020).

Ambas as situações mostram que a molécula realiza interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio com substâncias polares. Essa situação era esperada, uma vez que a desprotonação da molécula permite que o oxigênio com carga negativa interaja com os hidrogênios de carga positiva ligados ao nitrogênio na molécula. Contudo, a molécula geometrizada no vácuo mostrou somente uma ligação, enquanto a molécula geometrizada em água mostrou duas ligações. Como o modelo CPCM de solvatação implícita considera a inserção de um campo elétrico que simula a presença da molécula no meio, pode-se concluir que a água permite mais interações intermoleculares, o que altera significativamente a interação entre adsorvente e adsorvato no processo de remoção da molécula, uma vez que as interações eletrostáticas definem a interação adsorvente/adsorvato, e sendo a água uma molécula polar, irá interferir positiva ou negativamente na adsorção.

A Figura 42 mostra a distribuição de orbitais moleculares da molécula de leucoíndigo blue no vácuo e em água. Como pode ser observada, a distribuição é muito parecida nessas situações, ainda que as ligações de hidrogênio estejam presentes. Porém convém observar que a molécula possui diversas ligações químicas do tipo  $sp^2$  presentes nos anéis aromáticos e no anel indólico, o que favorece o recebimento de densidade eletrônica de outras espécies químicas e assim realizar ligações coordenadas.

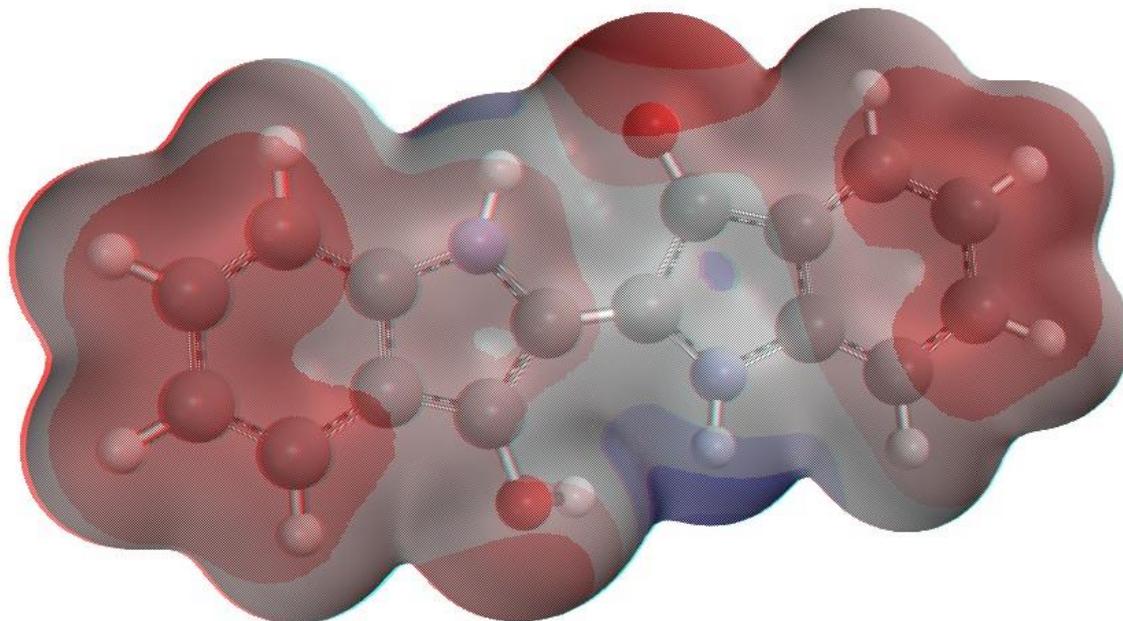
Figura 42 – Distribuição de orbitais moleculares da molécula de leucoíndigo blue no vácuo (a), e em água (b)



Fonte: Campos (2020).

A Figura 43 apresenta o mapa do potencial eletrostático da molécula de leucoíndigo blue, onde a região vermelha é a região de mais alta densidade eletrônica, e a região azul, de baixa densidade eletrônica. Portanto, a cor vermelha indica valores negativos do potencial eletrostático, enquanto a cor azul indica valores positivos do potencial. A interação entre moléculas ocorre entre regiões de potencial eletrostático oposto. Dessa forma, moléculas com carga positiva irão interagir com a região vermelha da molécula de corante, ao passo que moléculas com carga negativa irão interagir com a região em azul da molécula de leucoíndigo blue.

Figura 43 – Mapa do potencial eletrostático da molécula de leucoíndigo blue, onde a região vermelha é a região de mais alta densidade eletrônica, e a região azul, de mais baixa densidade



Fonte: Campos (2020).

#### 5.6.4.2 Interação interfacial entre o leucoíndigo blue e hematita

A molécula de leucondigo blue apresenta orbitais moleculares HOMO/LUMO com as energias de cada nível, sendo possível utilizar esses valores para calcular a transferência de elétrons para uma determinada superfície. Sendo os orbitais HOMO aqueles que possuem os elétrons no estado fundamental (portanto, orbitais preenchidos) e os orbitais LUMO são aqueles que podem receber elétrons num estado excitado (portanto, orbitais não preenchidos), a relação entre a capacidade molecular de doação de elétrons para a superfície e a capacidade da superfície (seja ela metálica ou não) em receber esses elétrons é dada por  $\Delta N$  (Equação 18).

$$\Delta N = \frac{\psi - \chi_{mol}}{2 \times \eta_{mol}} \quad (18)$$

Onde  $\psi$  representa a função trabalho da superfície<sup>1</sup> em questão,  $\chi_{mol}$  e  $\eta_{mol}$

<sup>1</sup> Função trabalho ( $\psi$ ) é uma quantidade de energia necessária para remover um elétron da superfície de um metal no vácuo utilizando a luz, sendo esse efeito chamado de fotoelétrico. Contudo, como a matéria possui elétrons, o conceito de função trabalho pode ser estendido para outras superfícies que não sejam puramente metálicas, como é o caso da hematita. A função trabalho da hematita foi obtida no artigo de Chatman, Zarzycki e Rosso (2013).

representam, respectivamente, a eletronegatividade e a dureza da molécula de leucoíndigo blue<sup>2</sup>. Os valores de  $\Delta N$  são mostrados na Tabela 30.

Tabela 30 – Descritores moleculares calculados a partir das energias de HOMO e LUMO da molécula de leucoíndigo blue monoprotionada utilizando  $\psi = 5,32 \text{ eV}$

Estado da molécula	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta N$
Vácuo	-2,30	3,99	6,29	9,69
Água	-5,67	0,86	6,53	4,76

$\Delta E$ = energia de gap

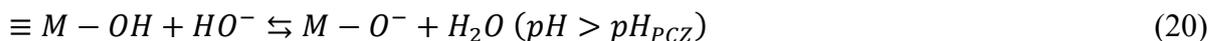
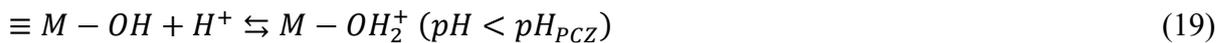
Obs.: Alguns descritores foram omitidos por simplificação

Fonte: Campos (2020).

Segundo Obot, Macdonald e Gasem (2015), o valor de  $\Delta N$  indica como os elétrons da molécula interagirão com a superfície metálica. Se esse valor for menor que 3,6, a tendência é de doação dos elétrons da molécula para a superfície em questão, e se for maior que 3,6, significa que a tendência é de doação dos elétrons da superfície do resíduo para a molécula de leucoíndigo blue. Ou seja, o HOMO metálico doa elétrons para o LUMO da molécula de corante. Contudo, a hematita é um óxido de ferro misto composto de ferro em diferentes valências ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) ligados ionicamente a íons óxidos ( $\text{O}^{2-}$ ). Sendo o oxigênio um elemento muito mais eletronegativo que o ferro, ele tenderá a deslocar para si os elétrons do ferro, e é pouco provável que o ferro seja capaz de doar densidade eletrônica para a molécula de leucoíndigo blue. Nesse contexto, a hipótese mais provável é que o oxigênio seja, na verdade, o átomo capaz doar densidade eletrônica na hematita, uma vez que o oxigênio na forma de óxido tem carga -2 e é um elemento eletronegativo em relação aos metais de transição. Portanto, a superfície de hematita que interage eletrostaticamente com o leucoíndigo blue interagirá com o oxigênio do sólido. Como foi visto na análise dos orbitais HOMO/LUMO, a molécula de corante possui muitos orbitais não ocupados por conta da sua estrutura química, favorecendo a recepção de densidade de carga. Como é o caso, a hematita possui densidade de carga no oxigênio, e a interação intermolecular será na doação de carga do oxigênio para a molécula de corante.

Para que oxigênio esteja disponível para doação de elétrons, é preciso que ele esteja na sua forma de óxido, -2. Como é um grupo suscetível a formar grupos -OH na presença de água, existe o equilíbrio dependente do pH para a hematita (Equações 19 e 20):

<sup>2</sup> Essas propriedades dizem respeito à capacidade da molécula em “movimentar” os elétrons que a compõem.

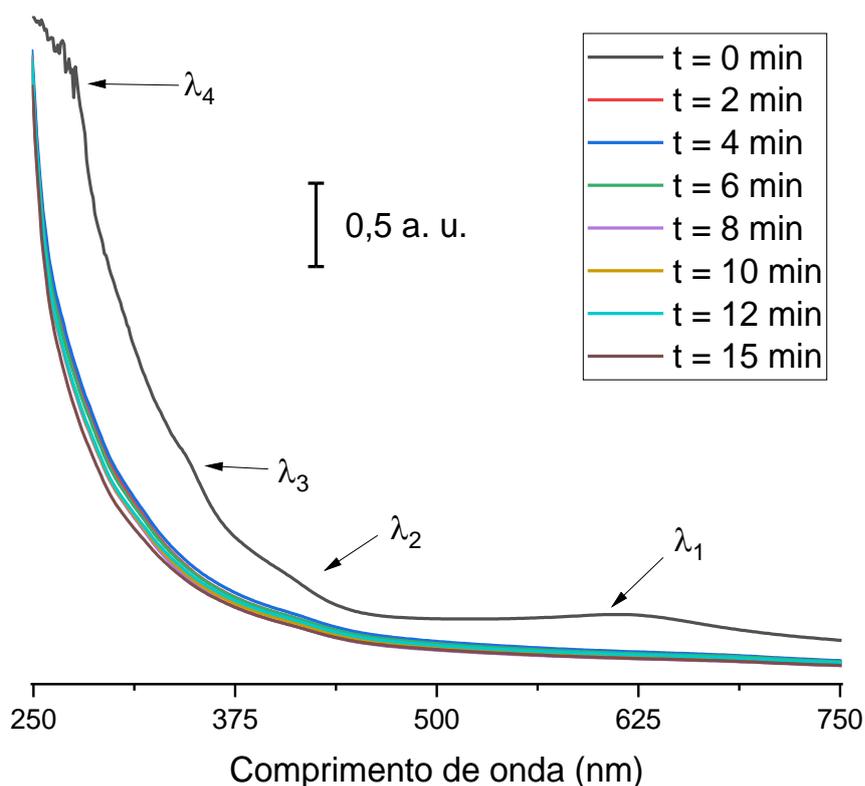


Conforme resultados de caracterização, a lama de Alto-Forno tem  $pH_{PCZ} = 8,84$ . Como a adsorção de leucoíndigo blue ocorre em pH próximo de 8,5 (valor abaixo do  $pH_{PCZ}$ ), é de se esperar que mais espécies positivas ( $M - OH_2^+$ ) do que negativas ( $M - O^-$ ) estejam presentes na superfície da hematita. Esse é um fator que propicia a interação eletrostática entre o resíduo siderúrgico e o corante, cujas espécies presentes nessa faixa de pH são aniônicas (conforme item 5.6.4.1). O corante leucoíndigo tem carga devido à oxidação do ditonito de sódio; e a molécula do corante possui ligações duplas, e pode-se concluir que a ressonância na molécula traz carga elétrica negativa também. Estas discussões são em termos de carga elétrica e, dessa maneira, são relacionadas à ocorrência de adsorção física. Portanto, é de se esperar que o fato do leucoíndigo blue interagir eletrostaticamente com os grupos positivos e negativos da superfície da hematita em pH 8,5 permita remover essa molécula de uma solução aquosa.

### 5.6.5 Remoção do leucoíndigo blue monitorado por espectrofotometria UV-vis

A Figura 44 mostra as bandas de absorção experimentais do leucoíndigo blue.

Figura 44 – Espectros de absorção UV-Vis em função do tempo de tratamento



Fonte: Campos (2020).

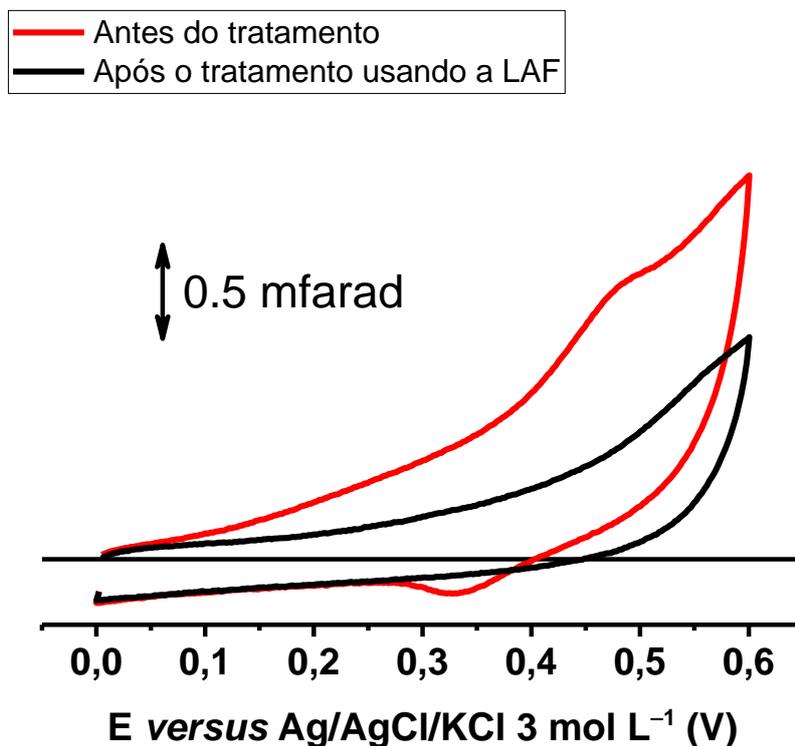
O comprimento de onda  $\lambda_1 = 611 \text{ nm}$  corresponde à transição entre os orbitais HOMO e LUMO correspondente a emissão de fóton na região do visível, o que traz a coloração amarela típica da solução de leucoíndigo blue. As outras bandas referem-se a transições mais internas ou externas em relação ao HOMO e LUMO, uma vez que o comprimento de onda vai diminuindo. Também, a Figura 44 mostra o espectro de UV-Vis em função do tempo de adsorção, e é notável que as bandas características do leucoíndigo blue vão diminuindo em função do tempo, significando que a remoção está sendo efetiva e o adsorvente atua na remoção da molécula. Com o passar do tempo, não foi observada a formação de nenhuma banda de absorção diferente daquelas existentes na solução de leucoíndigo blue, o que sugere não haver reação química entre o adsorvente e o adsorvato. Além disso, os descritores moleculares da molécula de leucoíndigo blue apontam doação de elétrons da hematita para a molécula, o que é favorecido pelo pH no qual a adsorção ocorre.

#### 5.6.6 *Voltametria cíclica*

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se fundamenta nos fenômenos que acontecem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície (no caso, a solução a ser analisada). A cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica que, a seu turno, é mensurada em função da aplicação controlada de um potencial (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Assim, o voltamograma representa o registro da corrente elétrica em função do potencial. A magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução pode ser associada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e, por consequência, na cela eletroquímica (PACHECO et al., 2013). Para que seja possível determinar um analito por voltametria, o analito em questão tem que ser eletroativo, isto é, ele oxida ou reduz em uma região de potencial aplicado na qual a transferência de elétrons seja favorável termodinamicamente ou cineticamente, criando-se um fluxo de elétrons (TICIANELLI; GONZALES, 2005). Nesse contexto, a voltametria cíclica foi utilizada nesse estudo para identificar a presença do corante ou de subprodutos de reação, após o processo de tratamento. A identificação de subprodutos de degradação poderia apontar para a ocorrência de uma reação química.

O voltamograma cíclico comparativo da solução antes e depois do tratamento usando a LAF está apresentado na Figura 45.

Figura 45 – Voltamograma cíclico comparativo da solução antes e depois do tratamento usando a LAF



Fonte: Campos (2020).

De acordo com o voltamograma cíclico mostrado na Figura 45, dentro do intervalo de potencial, são observados dois processos eletroquímicos na solução de corante antes do tratamento: um sinal de oxidação em aproximadamente 450 mV e outro sinal de redução em 330 mV. A diferença entre os dois potenciais é igual a 120 mV, o que já caracteriza o processo como irreversível, ou seja, o processo eletroquímico do leucoíndigo é irreversível e, dessa forma, nem tudo o que foi oxidado foi reduzido (e vice-versa). Além disso, as correntes de pico de cada processo são pequenas e o eletrodo apresenta uma alta carga capacitiva na superfície do eletrodo. Tal efeito pode ser considerado uma consequência da adsorção do leucoíndigo blue sobre a superfície do carbono vítreo via *pi-pi stacking*, pois os orbitais moleculares presentes nos anéis benzênicos da molécula interagem diretamente com a estrutura  $sp^2$  do carbono vítreo, o que tende a passivar o eletrodo e, conseqüentemente, diminuir a resposta de corrente do eletrodo. Praticamente o sinal do leucoíndigo blue não é detectado na solução após o tratamento com a LAF. O voltamograma cíclico mostra que o tratamento usando a LAF diminuiu significativamente os sinais de oxidação/redução do leucoíndigo blue, indicando que houve remoção da molécula da solução, por isso que a voltametria cíclica não detectou o corante neste meio após o tratamento.

Assim sendo, o experimento de voltametria foi útil para confirmar, assim como no

experimento de monitoramento do tratamento por espectrofotometria UV-Vis, que não houve formação de outros produtos após a batelada de experimentos. Como a hipótese era verificar se havia reação química com o leucoíndigo junto com o adsorvente, era de se esperar, portanto, que outros produtos fossem observados. Contudo, não foi visto nenhum tipo de subproduto eletroquimicamente ativo, pois o sinal após o tratamento foi igual ao branco.

O analito, após passar pelo processo de tratamento, pode ter sido removido pelas seguintes vias: adsorção física, degradação parcial ou mineralização. A hipótese da mineralização pode ser descartada, pois ainda há a presença de COT no meio líquido após o tratamento. A degradação parcial, por sua vez, através de uma reação química conduziria à formação de subprodutos, os quais não foram identificados pelas técnicas de espectrofotometria UV-Vis e voltametria cíclica.

Considerando as técnicas e experimentos realizados acerca dos mecanismos de reação (itens 5.6.1 a 5.6.6), a hipótese mais aceita é que houve adsorção física do leucoíndigo no resíduo siderúrgico, sem evidências da ocorrência de reação química, seja no âmbito espectroscópico ou eletroquímico. Portanto, considerando tais resultados e evidências, foram realizados estudos específicos de adsorção: cinética e isotermas de adsorção.

### 5.6.7 Cinética de adsorção

#### 5.6.7.1 Modelos convencionais

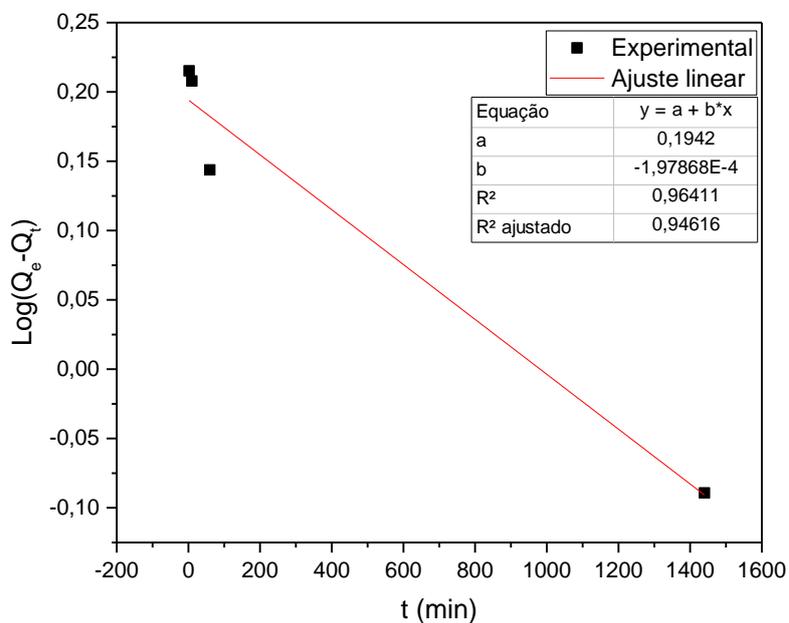
As informações obtidas dos parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem estão contidas na Tabela 31. Em seguida, estão apresentados os ajustes dos modelos cinéticos lineares de pseudoprimeira ordem (Figura 46) e pseudosegunda ordem (Figura 47) aos dados experimentais.

Tabela 31 – Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos de cinética de adsorção

Modelo	Parâmetro	Valor
<b>Pseudoprimeira ordem</b>	$q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	3,50
	$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,56
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$4,55 \times 10^{-4}$
	$R^2$	0,9641
<b>Pseudosegunda ordem</b>	$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	3,50
	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$4,09 \times 10^{-3}$
	$R^2$	0,9804

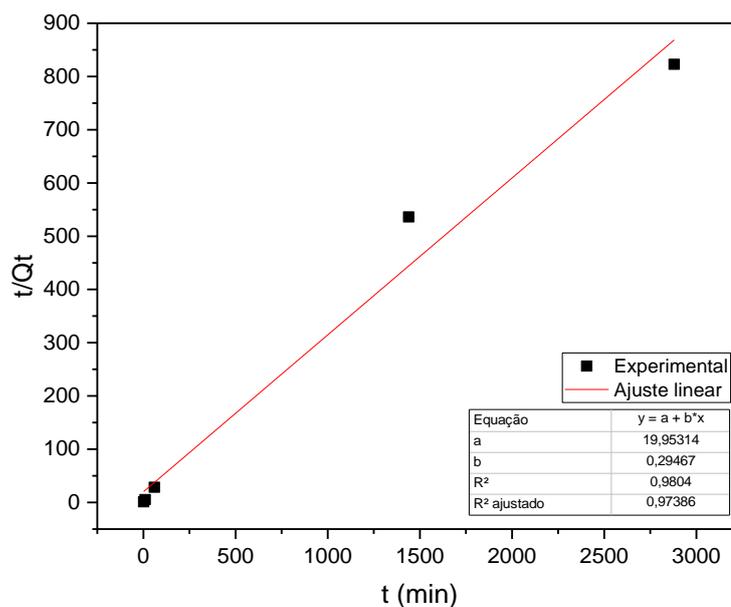
Fonte: elaborada pela autora (2021).

Figura 46 – Ajuste do modelo cinético de pseudoprimeira ordem aos dados experimentais. Condições: concentração do resíduo= 300 g L<sup>-1</sup>; pH = 8,5; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm



Fonte: elaborada pela autora (2021).

Figura 47 – Ajuste do modelo cinético de pseudosegunda ordem aos dados experimentais. Condições: concentração do resíduo= 300 g L<sup>-1</sup>; pH = 8,5; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm



Fonte: elaborada pela autora (2021).

O modelo cinético de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, tendo como referência os valores de capacidade de adsorção (experimental e calculado pelos modelos) e o coeficiente de determinação –  $R^2$  (Tabela 31). Tal observação pode ser verificada comparando a Figura 46 com a Figura 47, em que é possível observar uma maior proximidade dos pontos experimentais ao ajuste linear na Figura 47. Esse resultado também foi encontrado por Trujillo-Reyes et al. (2010), que estudaram adsorção do índigo blue por nanopartículas de Fe/Cu e compósitos de nano-liga C/Fe-Cu, e verificaram que o modelo cinético de pseudosegunda ordem, geralmente aplicado a materiais heterogêneos, melhor se ajustou aos dados experimentais. Propõem-se que a adsorção é controlada pela disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, e não apenas pela concentração das espécies adsorptivas, como é sugerido pelo modelo de pseudoprimeira ordem (YOON et al., 2017).

A partir da análise da constante de velocidade de adsorção do modelo cinético de pseudosegunda ordem ( $K_2$ ), no presente estudo estimada em  $K_2 = 4,09 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , pode-se depreender que quanto menor o seu valor, mais rapidamente a espécie alcança o sítio ativo no processo adsorptivo (SANTOS, 2019). Santos et al. (2015) realizaram o estudo cinético do processo de adsorção de soluções sintéticas de corante (RR195) e de emulsão oleosa, a partir da LAF, alcançando  $K_2$  igual a 2,953 e 0,001  $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Isso significa que no estudo reportado a emulsão oleosa foi adsorvida com maior velocidade pelo adsorvente em comparação com o corante.

Em estudos de adsorção, os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem não são capazes de identificar todas as etapas envolvidas no processo porque a cinética de adsorção é controlada por diferentes etapas (MALINA; A. RAĐENOVIC, 2015). Portanto, também foi testada a contribuição do mecanismo de difusão intrapartícula para o complexo mecanismo de interação entre os compostos orgânicos e a LAF.

#### *5.6.7.2 Modelos de difusão intrapartícula*

Os modelos de difusão intrapartícula fornecem uma base valiosa para identificar as etapas de reação, as taxas de adsorção, bem como os mecanismos de adsorção, predizendo a etapa limitante do processo de adsorção (TRAN et al., 2017). As informações obtidas dos parâmetros dos modelos cinéticos de difusão intrapartícula de Weber e Morris e Boyd estão compilados na Tabela 32. A referência teórica acerca dos resultados obtidos encontra-se na revisão bibliográfica (item 3.3.3).

Tabela 32 – Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de difusão intrapartícula

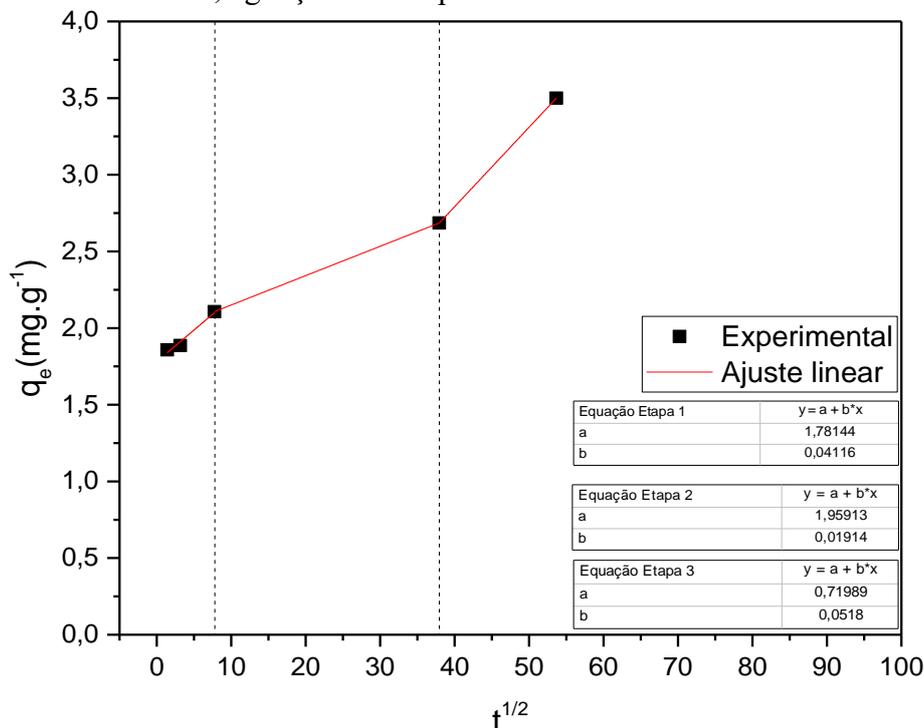
Modelo	Parâmetro	Etapa	Valor
<b>Difusão intrapartícula Weber e Morris</b>	Kd (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	1	0,0412
		2	0,0191
		3	0,0518
	C (mg g <sup>-1</sup> )	1	1,7814
		2	1,9591
		3	0,7199
Modelo	Etapa	Parâmetro	Valor
<b>Difusão intrapartícula - Boyd</b>	1	D <sub>1</sub> (cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	2,41×10 <sup>-13</sup>
		R <sup>2</sup>	0,9985
		SQE <sup>a</sup>	1,58×10 <sup>-5</sup>
	2	D <sub>2</sub> (cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	3,66×10 <sup>-14</sup>
		R <sup>2</sup>	1
		SQE	0

<sup>a</sup>SQE = Soma do Quadrado dos Erros

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Como discutido na revisão bibliográfica (item 3.3.3.3), ao ajustar o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aos dados experimentais, é comum a geração de segmentos lineares, cada qual representando uma etapa do processo de adsorção. Na Figura 48 está apresentado o ajuste do modelo cinético de Weber e Morris aos dados experimentais, onde é possível observar a geração de três segmentos lineares, que representam as seguintes etapas: etapa 1, adsorção na superfície externa (ou difusão intrafilme); etapa 2, difusão intrapartícula (ou difusão intraporo); e etapa 3, adsorção nos sítios e equilíbrio (NASCIMENTO et al., 2020).

Figura 48 – Aplicação do modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris aos dados experimentais de tempo de contato. Condições: concentração do resíduo= 300 g L<sup>-1</sup>; pH = 8,5; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm

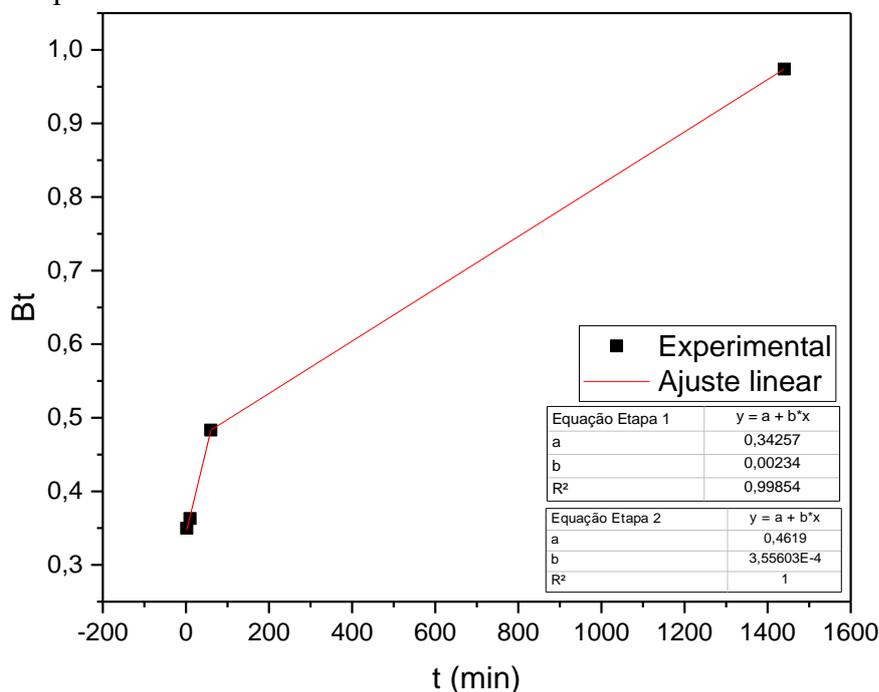


Fonte: elaborada pela autora (2021).

Ao examinar a Figura 48, verifica-se que o primeiro segmento de reta não passa pela origem (coeficiente linear  $\neq 0$ ), significando que o processo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo de adsorção dos compostos orgânicos, ou seja, não é a etapa determinante da velocidade e, no processo de transferência de massa, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (ROCHA et al., 2012). Além disso, o fato do coeficiente linear do primeiro segmento ser  $\neq 0$  ( $C = 1,7814 \text{ mg g}^{-1}$ , conforme Tabela 32), sugere que a difusão intrafilme faz parte do mecanismo de adsorção, onde o valor de C representa a influência da espessura da camada líquida que recobre as partículas do adsorvente na difusão do adsorvato até a superfície externa do sólido, isto é, quanto maior o valor de C, maior o efeito da camada limite (FUNGARO; YAMAURA; CARVALHO, 2011).

O modelo cinético de difusão de Boyd foi aplicado aos dados experimentais (Figura 49). A partir desse gráfico, é possível observar a geração de dois segmentos lineares. O primeiro segmento não passa pela origem, o que sugere o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade, corroborando com os resultados obtidos através do modelo de difusão de Weber e Morris.

Figura 49 – Aplicação do modelo de difusão de Boyd aos dados experimentais de tempo de contato. Condições: concentração do resíduo= 300 g L<sup>-1</sup>; pH = 8,5; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm



Fonte: elaborada pela autora (2021).

### 5.6.8 Isotermas de adsorção

Os parâmetros obtidos pelos modelos teóricos das isotermas podem ser visualizados na Tabela 33. Em sequência, as isotermas de adsorção considerando a concentração de matéria orgânica estão representadas na Figura 50, obtidas de acordo com os dados experimentais, utilizando a lama de Alto-Forno como adsorvente.

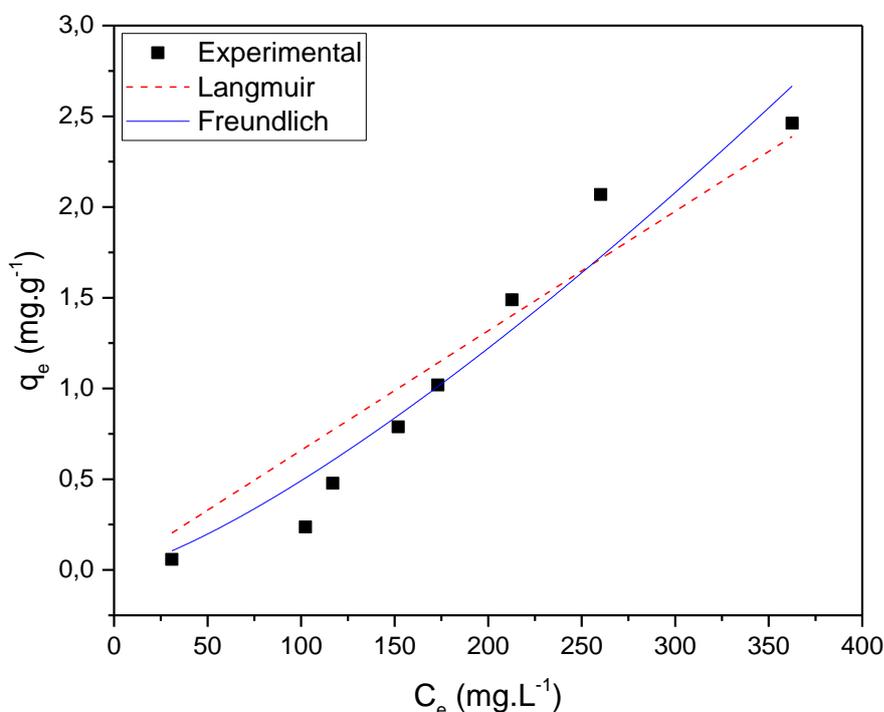
Tabela 33 – Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos de isotermas aplicadas para adsorção de compostos orgânicos do efluente têxtil na LAF. Condições experimentais: concentrações de matéria orgânica variáveis; concentração do resíduo= 300 g L<sup>-1</sup>; tempo de contato = 48 horas; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm; pH = 8,5

Modelo	Parâmetros	Isotermas da concentração de matéria orgânica
Langmuir	q <sub>máx</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	6855,591
	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	9,615×10 <sup>-7</sup>
	R <sup>2</sup>	0,906
	SQE <sup>a</sup>	0,497
Freundlich	K <sub>F</sub>	1,17×10 <sup>-3</sup>
	n <sub>F</sub>	0,762
	R <sup>2</sup>	0,946
	SQE	0,282

<sup>a</sup>SQE = Soma do Quadrado dos Erros

Fonte: elaborada pela autora (2021).

Figura 50 – Isotermas de adsorção da concentração de matéria orgânica no efluente têxtil usando a LAF como adsorvente. Condições: concentração de matéria orgânica variável; concentração do resíduo= 300 g L<sup>-1</sup>; pH = 8,5; tempo de contato = 48 horas; temperatura = 28 ± 2 °C; agitação = 200 rpm



q<sub>e</sub>= Capacidade de adsorção (quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio)  
 C<sub>e</sub>= concentração no equilíbrio  
 Fonte: elaborada pela autora (2021).

A isoterma de adsorção da matéria orgânica apresentou melhor ajuste ao modelo de Freundlich ( $R^2_{\text{Freundlich}} = 0,95$ , conforme Tabela 33), o qual pode ser aplicado a sistemas reversíveis não ideais, adsorção em multicamada (não se restringindo a adsorção em monocamada), adsorvente com superfície heterogênea, e a adsorção não acontece de forma uniformemente distribuída na superfície do adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Resultados semelhantes foram encontrados por Trujillo-Reyes et al. (2010) que estudaram a remoção do corante índigo blue em solução aquosa usando nanopartículas de Fe/Cu e compósitos de nano-liga C/Fe-Cu, e concluíram que o modelo de Freundlich foi o mais ajustado aos dados experimentais dos três materiais adsorventes investigados.

O valor da capacidade de adsorção máxima (q<sub>máx</sub>) para a isoterma de Langmuir foi de 6.855,591 mg g<sup>-1</sup>. Este valor elevado explica-se pela isoterma experimental ser linear e não ter atingido o patamar da curva. Dessa maneira, considerando a forma linear da isoterma e, por conseguinte, a não existência de um platô na capacidade de adsorção na faixa de concentração

investigada, os dados experimentais são melhor ajustados ao modelo de Freundlich.

O valor da constante de Freundlich ( $1/n$ ) foi de 1,31. De acordo com Delle Site (2001), valor de  $1/n > 1$  representa uma isoterma côncava, curvada para cima, do tipo S, característica de “adsorção cooperativa” ou em multicamadas, envolvendo forte adsorção do solvente e forte atração intermolecular dentro das camadas do adsorvente. De fato, as isotermas encontradas apresentam um formato semelhante ao tipo “S”, descrita por uma curva sigmoideal com um ponto de inflexão. O ponto de inflexão ilustra a concentração para a qual a adsorção supera as resistências internas e externas (LIMOUSIN et al., 2007). Vale salientar que uma peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980; NASCIMENTO et al., 2020).

Os compostos orgânicos e inorgânicos presentes no efluente competem entre si por sítios de adsorção ou por ligantes complexantes disponíveis. Com isso, a adsorção de compostos orgânicos não é afetada apenas pela sua concentração na solução, mas também pela concentração de todos os outros constituintes do sistema. Além do mais, devido à adsorção competitiva o equilíbrio dos analitos pode ser modificado, alterando não apenas sua mobilidade, mas também a capacidade adsortiva, repercutindo no formato das isotermas de adsorção (CAZANGA et al., 2008; MENEZES, 2007).

## **5.7 Etapa 7: Avaliação do desempenho do tratamento proposto nas condições otimizadas**

### **5.7.1 Avaliação geral do tratamento**

A fim de avaliar o tratamento proposto, foram conduzidos experimentos nas condições otimizadas para tratar o efluente têxtil usando a LAF como adsorvente, além de testes em branco (água destilada que também foi submetida ao processo de tratamento). A caracterização, antes e após o processo de adsorção, de parâmetros relativos ao efluente estão apresentados na Tabela 34, que também inclui condições e padrões estaduais e nacionais para o lançamento de efluentes industriais no sistema coletor das operadoras de serviço de esgoto.

Tabela 34 – Caracterização do efluente têxtil antes e após o processo de tratamento, e condições e padrões estaduais e nacionais para o lançamento de efluentes industriais no sistema coletor das operadoras de serviço de esgoto

(Continua)

Parâmetro	Unid.	Efluente bruto	Efluente tratado	Branco	COEMA n° 2/2017	CONAMA n° 430/2011
		Média	Média	Média		
		±DP	±DP	±DP		
<b>pH (28 °C)</b>	-	9,65 ±0	8,28 ±0,25	8,47 ±0,05	6 ≤ pH ≤ 10	5 ≤ pH ≤ 9
<b>Condutividade</b>	mS cm <sup>-1</sup>	8,44 ±0,11	15,76 ±0,02	8,63 ±0,05	-	-
<b>Alcalinidade total</b>	mg L <sup>-1</sup>	4387,00 ±30,00	3903,20 ±25,00	200,00± 10,00	-	-
<b>Alcalinidade de bicarbonatos</b>	mg L <sup>-1</sup>	4059,00	3677,70	-	-	-
<b>Alcalinidade de carbonatos</b>	mg L <sup>-1</sup>	328,00	225,50	-	-	-
<b>Alcalinidade de hidróxidos</b>	mg L <sup>-1</sup>	0,00	0,00	-	-	-
<b>Nitrogênio amoniaco</b>	mg L <sup>-1</sup>	9,10 ±0,24	9,80 ±3,50	16,80 ±4,90	≤ 20,00	≤ 20,00
<b>Dureza total</b>	mg L <sup>-1</sup>	68,60 ±3,06	1470,00 ±0,00	1411,20	-	-
<b>DBO<sub>5</sub></b>	mg L <sup>-1</sup>	1980 ±20,00	565,00	50,00	-	Remoção mínima de 60 %
<b>DQO</b>	mg L <sup>-1</sup>	2590,64 ±21,11	565,87 ±13,26	57,79	≤ 600,00	-
<b>DBO<sub>5</sub>/DQO</b>	-	0,76	1,00	0,87	-	-
<b>COT</b>	mg L <sup>-1</sup>	1389,13 ± 41,34	321,31 ±21,81	81,43 ±1,10	-	-
<b>Ferro (Fe<sup>2+</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	0,66	0,06 ±0,01	0,05 ±0,04	≤ 15,00	≤ 15,00
<b>Cobre (Cu<sup>2+</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	0,02	0,04 ±0,01	0,00 ±0,00	-	≤ 1,00
<b>Níquel (Ni<sup>2+</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	0,00	0,00 ±0,00	0,00 ±0,00	-	≤ 2,00
<b>Manganês (Mn<sup>2+</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	0,09	0,24 ±0,09	0,11 ±0,01	-	≤ 1,00
<b>Chumbo (Pb<sup>2+</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	0,17	0,33 ±0,01	0,28 ±0,01	≤ 0,50	≤ 0,50
<b>Zinco (Zn<sup>2+</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	0,30	0,12 ±0,01	0,27 ±0,03	≤ 5,00	≤ 5,00
<b>Cádmio (Cd<sup>2+</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	0,00	0,004 ±0,002	0,00 ±0,00	≤ 0,20	≤ 0,20
<b>Cromo (Cr<sup>2+</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	0,00 ±0,00	0,00 ±0,00			
<b>Cloreto (Cl)</b>	mg L <sup>-1</sup>	58,24 ± 2,78	152,19 ±21,69	108,16 ±23,97	-	-

Tabela 34 – Caracterização do efluente têxtil antes e após o processo de tratamento, e condições e padrões estaduais e nacionais para o lançamento de efluentes industriais no sistema coletor das operadoras de serviço de esgoto

Parâmetro	Unid.	(Conclusão)				
		Efluente bruto	Efluente tratado	Branco	COEMA n° 2/2017	CONAMA n° 430/2011
		Média ±DP	Média ±DP	Média ±DP		
<b>Fluoreto (F<sup>-</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	40,71 ± 3,97	23,54 ± 7,71	8,01 ± 0,25	-	≤ 10,00
<b>Fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-
<b>Nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-
<b>Sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	905,32	6815,13 ±231,54	3650,37 ±83,52	≤ 1000,00	-
<b>Brometo (Br<sup>-</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-
<b>Cálcio (Ca<sup>2+</sup>)</b>	mg L <sup>-1</sup>	300,00	1550,00 ±150,00	1900,00 ±200,00	-	-
<b>Número de cor</b>	-	1,12 ±0,01	0,10 ±0,00	0,03 ±0,00	-	-

Fonte: elaborada pela autora (2021).

O efluente têxtil, após o tratamento usando a LAF, apresentou mudanças em sua composição físico-química. Comparando os resultados das análises do efluente bruto com os resultados do efluente e da água destilada após o contato com o resíduo, pode-se dizer que o tratamento usando a LAF foi positivo para os seguintes parâmetros, uma vez que contribuiu para tais remoções: alcalinidade, DBO<sub>5</sub>, DQO, COT, ferro (Fe<sup>2+</sup>), fluoreto e número de cor. Entretanto o tratamento usando o resíduo aumentou os valores dos seguintes parâmetros: condutividade, nitrogênio amoniacal, dureza total, manganês, chumbo, cloreto, sulfato e cálcio. O pH não variou muito, tendo em vista que foi ajustado inicialmente para 8,50 e, ao final do experimento, encontrou-se em torno de 8,28 no efluente, cujo valor atende às resoluções estaduais e nacionais.

Quanto ao atendimento às resoluções que tratam do lançamento desse tipo de efluente na rede coletora de esgoto, os parâmetros que se enquadraram foram: pH, nitrogênio amoniacal, DBO<sub>5</sub>, DQO, ferro, cobre, níquel, manganês, chumbo, zinco e cádmio. Enquanto os parâmetros fluoreto e sulfato não se enquadraram aos padrões e requisitos, o que exigiria um pós-tratamento para adequá-los. Vale salientar que a técnica empregada promoveu um tratamento inicial do efluente capaz de adequar vários parâmetros exigidos pela legislação, diminuindo a carga orgânica e cor do efluente, demandando um tratamento para polimento final, possibilitando o seu reúso ou lançamento.

O pH é um parâmetro que influencia no processo de tratamento. O efluente quando gerado na indústria possui um pH elevado, e precisa ser ajustado para uma faixa ideal ao tratamento e depois corrigido para atender aos padrões de lançamento. No caso do tratamento proposto, o pH ideal para o tratamento coincide com a faixa recomendada pela legislação.

A condutividade aumentou consideravelmente com o tratamento proposto, isso se explica pois esse parâmetro consiste na capacidade de conduzir corrente elétrica, que depende do número e tipo de espécies iônicas dispersas na amostra (SILVA; OLIVEIRA, 2001). O resíduo liberou tanto para a água destilada quanto para o efluente espécies iônicas que o constituíam, tais como manganês, chumbo, zinco, cloreto, sulfato, cálcio, entre outros. Conforme pode-se verificar nos resultados das análises de FRX das amostras após adsorção (Tabela 27), fica evidente uma diminuição, em termos de % de massa, dos elementos cálcio, enxofre e cloro, que foram solubilizados para o efluente, o que justifica o aumento dos parâmetros dureza, sulfatos, cloretos e condutividade, conforme constatou-se na Tabela 34.

A alcalinidade é a medida da capacidade da água de neutralizar ácidos e apresenta como principais constituintes bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ), carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) e hidróxidos ( $OH^-$ ) (VON SPERLING, 2014). Os efluentes bruto e tratado apresentaram alcalinidade do tipo II, referente à presença de bicarbonatos e carbonatos, não sendo constatada a presença de hidróxidos. Considerando que o pH do meio estava ajustado para aproximadamente 8,5, encontrava-se abaixo do  $pH_{pcz} = 8,84$ , então a superfície do adsorvente tornou-se predominantemente positiva, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas. Portanto, possivelmente a diminuição da alcalinidade tenha se dado pela adsorção das espécies que conferem alcalinidade ao meio.

A concentração de nitrogênio amoniacal aumentou no efluente tratado e no teste em branco. Por meio das análises de FRX não foi possível identificar nitrogênio, pois esse elemento não é detectado pela técnica (PINTO, 2013). Então, supõe-se que na composição da lama siderúrgica, nitrogênio é um dos componentes químicos, sendo identificada sua liberação para o meio líquido na forma amoniacal. De fato, um dos principais poluentes presentes na água de lavagem do Alto-Forno é a amônia, que é formada pela reação do hidrogênio contido no gás do Alto-Forno com o nitrogênio do ar soprado (SANTOS, 2010).

A dureza total representa a concentração de cátions multimetálicos em solução (VON SPERLING, 2014) e após o tratamento constatou-se uma elevação nesse parâmetro, bem como na concentração de cálcio ( $Ca^{2+}$ ). Como pôde ser constatado pelas análises de FRX e EDS (item 5.3), o resíduo apresenta diversos cátions em sua composição, entre eles: cálcio, magnésio, zinco, ferro, silício, alumínio, chumbo e manganês, em quantidades diversas.

Para caracterizar a matéria orgânica, determinou-se a DBO<sub>5</sub>, DQO e COT. Todos esses parâmetros tiveram seus valores reduzidos por meio do tratamento proposto. A DBO<sub>5</sub>, DQO e COT apresentaram remoções da ordem de 71,46 %, 78,16 %, e 76,87 %. A CONAMA nº 430/2011 exige uma remoção mínima de 60 % de DBO<sub>5</sub> e, portanto, houve adequação deste parâmetro. Houve o atendimento ao padrão de DQO estabelecido pela resolução estadual ( $\leq 600,00 \text{ mg L}^{-1}$ ). O COT, uma das respostas otimizadas, apresentou remoção de 76,87 %, muito próximo do limite estabelecido como meta para essa pesquisa ( $>80 \%$ ) (Tabela 6), o que corresponde a um erro de 3,91 % e desvio-padrão de 2,21 %, e considerando os resultados encontrados na validação experimental (item 5.4.4), tais valores estão abaixo do erro ( $<6,40 \%$ ) e do desvio-padrão ( $<2,96 \%$ ) atingidos na referida seção.

A razão DBO<sub>5</sub>/DQO e a concentração de metais serão comentadas, respectivamente, nos itens 5.7.2 e 5.7.3, a seguir.

A respeito dos ânions, houve um aumento significativo dos sulfatos, como também houve aumento da concentração de cloretos, que pode estar relacionado em parte com os sulfatos e cloretos solubilizados da própria composição do resíduo, tendo em vista que foi identificada a presença de tais ânions no teste em branco. Corroborando com esta hipótese, por meio das análises de FRX foi identificada a diminuição, em termos de % de massa, dos elementos enxofre e cloro nas amostras da LAF após adsorção (item 5.6.3.4). Entretanto pode-se verificar que após o tratamento do efluente com o resíduo, a concentração de sulfatos no meio líquido aumentou mais do que no experimento em branco. Esse fato pode estar associado, entre outros fatores, ao ajuste do pH do efluente ter sido realizado com ácido sulfúrico, enquanto o ajuste do pH na água destilada não foi necessário, tendo em vista que já se encontrava no valor desejado ( $8,47 \pm 0,05$ ). Com isso, recomenda-se às pesquisas futuras, cujo escopo envolva a adequação do parâmetro sulfato aos padrões da legislação, a utilização de outros ácidos em substituição ao ácido sulfúrico. Outra causa possível para esse aumento dos sulfatos no efluente, é a geração de sulfatos como subprodutos das reações adsorvente/adsorvatos, que se somaram ao sulfato já presente no efluente. O ditonito de sódio, usado como agente redutor do corante índigo blue na indústria têxtil, quando oxidado produz grandes quantidades de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), íons sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) e tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) como subprodutos (BOŽIČ; KOKOL, 2008).

Resíduos siderúrgicos também podem ser utilizados para remover ânions, para isso é necessário otimizar as condições de tratamento para esse objetivo. Na presente pesquisa, por exemplo, o tratamento teve como objetivo remover cor e matéria orgânica, sendo uma possibilidade para futuras investigações uma otimização multiresposta incluindo a remoção de

ânions (principalmente o sulfato), matéria orgânica e cor, simultaneamente. Já foram realizados estudos usando resíduos siderúrgicos para remoção de ânions, como é o caso de Runtti *et al.* (2016), que estudaram a remoção de sulfatos a partir de geopolímero de escória de Alto-Forno modificado com bário, e obteve uma capacidade de adsorção de  $119 \text{ mg g}^{-1}$ . Quanto ao ânion fluoreto, houve uma diminuição de sua concentração no meio líquido após o tratamento do efluente, apesar de ter sido verificada sua liberação na amostra (teste em branco). Uma explicação para tal fato seria a adsorção desses íons no resíduo, como pôde já ser verificado por Islam e Patel (2011), que estudaram a eficiência da escória de aciaria termicamente ativada na remoção de fluoreto por meio de adsorção. Os ânions fosfato, nitrito e brometo não foram detectados em nenhuma das amostras.

O Número de Cor (NC) foi um parâmetro utilizado para quantificar a remoção de cor do tratamento proposto. Conforme Tabela 34, o número de cor foi reduzido de  $1,12 \pm 0,01$  para  $0,10 \pm 0,00$ , o que corresponde a uma remoção de cor de aproximadamente 91,32 %, cujo valor está de acordo com os limites pré-estabelecidos para esse estudo ( $> 90 \%$ ) (Tabela 6).

### **5.7.2 Avaliação da biodegradabilidade**

A  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  é conhecida como razão de biodegradabilidade, e quanto mais próximo a 1, significa que mais biodegradável é o efluente. Essa razão passou de 0,76 para 1,00 (biodegradabilidade elevada), conforme Tabela 34, o que indica que a carga orgânica remanescente é biodegradável, e que a biodegradabilidade do efluente aumentou, favorecendo um pós-tratamento biológico. Santos (2013) avaliou a biodegradabilidade de emulsão oleosa sintética após tratamento por lamas siderúrgicas (lama de Alto-Forno e lama de Aciaria). Para ambos os resíduos, a pesquisadora verificou um aumento na biodegradabilidade do efluente de fluido de usinagem e conseqüente aplicabilidade do tratamento biológico após o tratamento usando os resíduos siderúrgicos.

### **5.7.3 Avaliação da concentração de metais**

Sobre os metais, pode-se verificar que as concentrações de ferro solúvel e zinco foram levemente diminuídas no efluente após o tratamento. A esse respeito, é interessante observar que nas análises de FRX da LAF, item 5.6.3.4, houve aumento (% massa) dos elementos ferro e zinco nas amostras após adsorção se comparadas com as amostras antes da adsorção, entretanto esse aumento foi observado também com relação ao branco, cujos resíduos foram agitados com

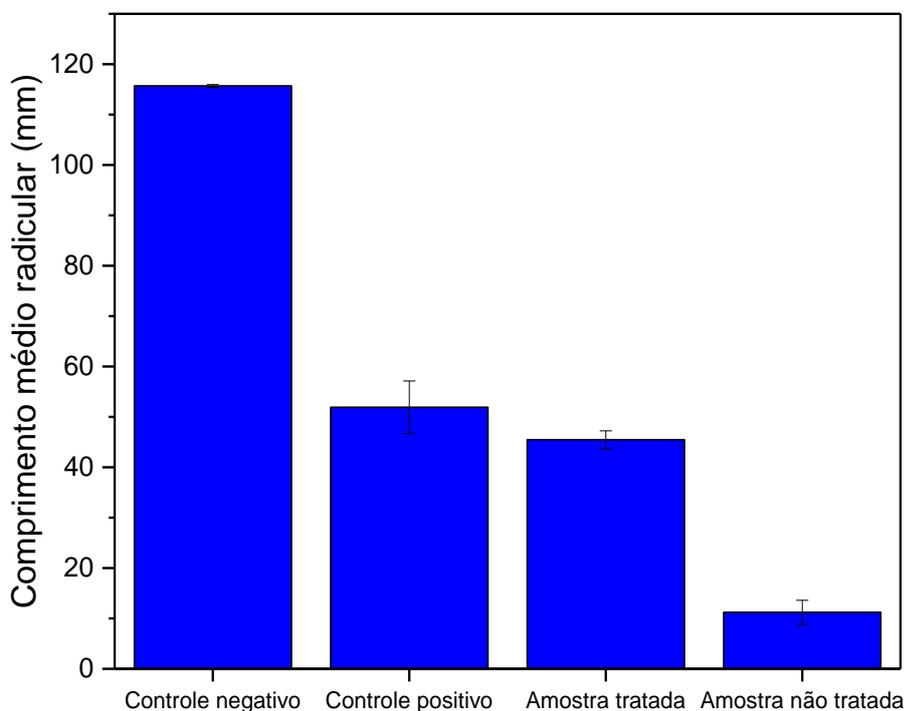
água destilada (que não contém ferro e zinco, teoricamente). O que possivelmente pode ter acontecido foi a adsorção de tais metais no resíduo. Essa aplicação foi estudada por Mishra e Patel (2009), que constataram que a escória de Alto-Forno, outro resíduo gerado nessa etapa de produção do aço, foi capaz de remover zinco do meio líquido, e que o pH do meio não afetou significativamente tal remoção. Outras possibilidades para explicar a remoção de tais metais são a precipitação e posterior remoção por filtração ou erro analítico.

Zinco, manganês e chumbo foram identificados no teste em branco, e as concentrações de manganês e chumbo aumentaram no efluente tratado, revelando aumentos de 2,67 e 1,94 vezes, respectivamente. Tal fato pode ser explicado pelo processo de solubilização, tendo em vista que tais metais fazem parte da composição do resíduo siderúrgico, como caracterizado pela análise de FRX (item 5.3.4), e embora tenham sido utilizadas elevadas concentrações do resíduo, os limites de lançamento desses metais não foram ultrapassados. Além disso, apesar do resíduo ser majoritariamente composto por ferro e zinco, provavelmente tais metais não estejam numa fase solubilizável, por isso que as quantidades de tais metais foram relativamente muito baixas no meio líquido. Níquel e cádmio não fazem parte composição química do resíduo, por isso que tais metais não foram identificados na análise da água destilada, após 48 h em contato com o resíduo. Com relação a presença de cobre na amostra de efluente tratado, sua concentração é tão baixa que provavelmente refere-se a uma parcela que já estava presente no efluente e/ou que pode ter sido solubilizada do resíduo, embora não foi constatada a presença de cobre no teste em branco.

#### **5.7.4 Avaliação da toxicidade**

Os resultados da germinação das sementes da espécie *C. sativus*, expressos em termos de comprimento radicular médio e seu desvio-padrão, cultivadas com os controles e as amostras de efluente têxtil tratado e não tratado, estão ilustrados na Figura 51.

Figura 51 – Valores médios do comprimento radicular (mm) e desvio-padrão das sementes da espécie *C. sativus* cultivadas com amostras de efluente têxtil tratado e não tratado



Fonte: elaborada pela autora (2021).

O controle negativo apresentou as melhores respostas em termos de comprimento radicular médio (Figura 51), o que pode estar relacionado com as características da semente, cuja germinação responde bem à ausência de sais. Comportamento semelhante foi observado por Peduto, Jesus e Kohatsu (2019), que estudaram a sensibilidade de diferentes sementes em ensaio de fitotoxicidade, e observaram que as sementes da espécie *C. sativus* germinaram em todos os controles com excelente taxa de germinação, superior a 97,5 %, e obteve maior crescimento radicular médio na água destilada, seguido pelo meio germinado na água ISO, sendo o menor crescimento observado em solução de dicromato de potássio à concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos no ensaio de fitotoxicidade para as amostras de efluente têxtil (tratada e não tratada) estão expressos na Tabela 35. De acordo com os resultados obtidos no ensaio de fitotoxicidade, constata-se que os resultados são válidos, tendo em vista que as duas condições estabelecidas na metodologia foram atendidas: a germinação absoluta foi de 96,67 % no controle negativo e de 100 % no controle positivo (ambas superiores a 90 %); e o coeficiente de variação no controle negativo foi de 0,27 % e no controle positivo de 12,31 % (ambos inferiores a 30 %).

Tabela 35 – Germinação e crescimento radicular das sementes da espécie *C. sativus* cultivadas com amostras de efluente têxtil tratado e não tratado

Amostra	NG <sup>a</sup>	Comprimento radicular médio (mm)	Desvio-padrão (mm)	Coefficiente de variação (%)	GA <sup>b</sup> (%)	RSG <sup>c</sup> (%)	RRG <sup>d</sup> (%)	IG <sup>e</sup> (%)	Classificação
Controle negativo	29	115,72	0,26	0,27	96,67	-	-	-	-
Controle positivo	30	51,90	5,22	12,31	100,00	103,45	44,85	46,40	Fitotóxico
Amostra tratada	30	45,46	1,78	4,80	100,00	103,45	39,29	40,64	Fitotóxico
Amostra não tratada	28	11,20	2,39	26,16	93,33	96,55	9,68	9,35	Muito fitotóxico

<sup>a</sup>NG = Número de sementes germinadas, num total de 30 sementes semeadas (10 sementes por placa, em triplicata)

<sup>b</sup>GA = Germinação absoluta

<sup>c</sup>RSG = Porcentagem relativa de germinação

<sup>d</sup>RRG = Porcentagem relativa de crescimento radicular

<sup>e</sup>IG = Índice de germinação

Fonte: elaborada pela autora (2021).

O efluente têxtil não tratado apresentou Índice de Germinação (IG) de 9,35 %, classificado qualitativamente como “muito fitotóxico”, enquanto a amostra tratada apresentou IG de 40,64 %, qualificado como “fitotóxico”. Isso comprova que o tratamento empregado foi capaz de reduzir a fitotoxicidade do efluente como pode ser constatado na Figura 52, que demonstra um crescimento radicular maior na amostra tratada quando comparado com a amostra não tratada.

Vale ressaltar que o IG da amostra tratada encontrou-se próximo do IG do controle positivo, que foi submetido a condições salinas. O efluente tratado, por sua vez, possui elevada condutividade, relacionada à elevada presença de espécies iônicas (ver item 5.7.1, que apresenta a caracterização das amostras antes e após o tratamento). Entretanto a fitotoxicidade pode resultar de inúmeros fatores, tais como a presença de substâncias tóxicas às plantas, a exemplo de metais pesados ou íons amônio, ácidos graxos de baixo peso molecular ou a acumulação excessiva de sais (BELO, 2011). Cushman (2001) salienta que tanto a seca quanto a salinidade resultam em estresse osmótico que pode levar à inibição do crescimento nas plantas, sendo importante salientar que a salinidade causa efeitos adicionais de toxicidade iônica, principalmente por meio de perturbações na estrutura da proteína e da membrana. Esses resultados encontrados reforçam a importância de utilizar a adsorção como uma etapa de pré-tratamento físico-químico, a fim de tornar o efluente menos tóxico e conseqüentemente mais apto ao tratamento biológico.

Figura 52 – Fotografias das placas contendo as sementes da espécie *C. sativus* após 8 dias de germinação



(a) água destilada (controle negativo)



(b) condições salinas (controle positivo)



(c) amostra tratada



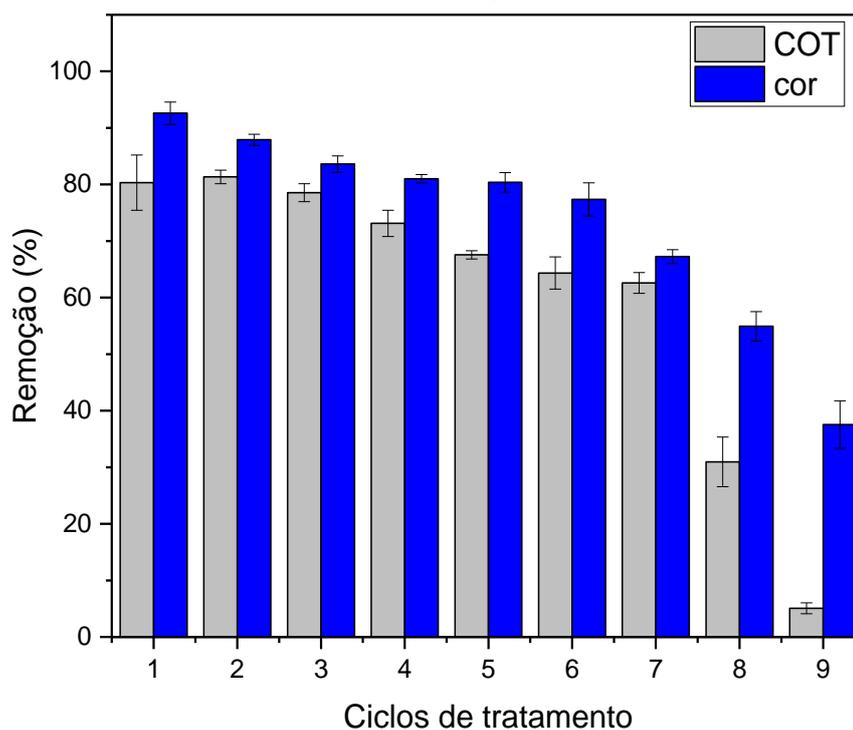
(d) amostra não tratada

Fonte: elaborada pela autora (2021).

## 5.8 Etapa 8: Reúso e regeneração do adsorvente

Conforme Figura 53, foram realizados ao todo 9 ciclos de adsorção, sendo 6 ciclos consecutivos, seguidos de regeneração térmica, finalizando com mais 3 ciclos consecutivos, cada qual de 24 h. Após o 6º ciclo, registrou-se remoções de COT e cor de, respectivamente, 64,34 % e 77,38 %. Com o objetivo de aumentar as eficiências de remoção, realizou-se regeneração térmica, de acordo com condições descritas no item 4.8. Após essa regeneração, realizou-se adicionalmente 3 ciclos consecutivos, cujas eficiências declinaram consideravelmente. Dessa maneira, pôde-se verificar que o tratamento é eficiente mesmo após 6 ciclos de reúso do resíduo siderúrgico e que a regeneração térmica, nas condições executadas, não foi propícia para elevação das remoções de matéria orgânica e cor.

Figura 53 – Remoções de COT e cor (%) após 9 ciclos de adsorção



Fonte: elaborada pela autora (2021).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estudou-se a aplicação de baixo custo de um resíduo siderúrgico na adsorção de efluente têxtil bruto, a sua eficiência na remoção de matéria orgânica (em termos de COT) e cor do efluente, bem como as interações físicas e químicas intrínsecas ao processo adsorptivo. Dessa forma, apresentam-se as seguintes conclusões:

- O estudo das variáveis interferentes no processo de adsorção empregando o resíduo mais eficiente, a lama de Alto Forno (LAF), comprovou a importância das variáveis: concentração de adsorvente e pH. Na resposta remoção de cor, a interação entre estas variáveis foi significativa. Diante deste tipo de correlação, percebe-se a importância do uso de planejamento fatorial associado à Metodologia de Superfície Resposta, uma vez que o uso de aproximações univariadas poderia comprometer os resultados de otimização.
- Na fase de otimização do processo adsorptivo, os modelos das respostas em função das variáveis operacionais apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais ( $R^2$  de 0,89 para o modelo de remoção de COT, e  $R^2$  de 0,98 para o modelo de remoção de cor). Por meio da ANOVA e validação experimental, os modelos foram considerados estatisticamente significativos. Logo, esses modelos são satisfatórios para um estudo que utilizou amostras reais de resíduo e efluente.
- A partir da sobreposição das curvas de contorno, pôde-se definir as interações entre as variáveis nas respostas e estabelecer faixas ótimas operacionais, a fim de atingir remoções de COT > 80 % e cor > 90 %.
- Considerando as respostas investigadas em termos de COT e cor, o processo de adsorção demonstrou-se eficaz como etapa de pré-tratamento físico-químico de efluentes têxteis e sua otimização, envolvendo múltiplas variáveis e múltiplas respostas, permitiu um entendimento mais amplo do processo e favoreceu uma melhor qualidade do efluente final.
- Sobre os mecanismos de reação, a hipótese da mineralização pode ser descartada, pois ainda há a presença de matéria orgânica no meio líquido após o tratamento. A degradação parcial, a seu turno, através de uma reação química conduziria à formação de subprodutos no efluente tratado, os quais não foram identificados pelas técnicas de espectrofotometria UV-Vis e voltametria cíclica. Portanto, levando em consideração que não houveram mudanças significativas na composição química do adsorvente, a

hipótese mais aceita é que houve adsorção física do leucoíndigo blue no resíduo siderúrgico, sem evidências da ocorrência de reação química, seja no âmbito espectroscópico, seja no âmbito eletroquímico.

- A adsorção seguiu o modelo cinético de pseudosegunda ordem, apresentando baixos valores de capacidade de adsorção. Os modelos cinéticos também indicaram que o processo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo de adsorção dos compostos orgânicos na LAF e que a difusão intrafilme faz parte do mecanismo de adsorção. A isoterma de adsorção da matéria orgânica apresentou melhor ajuste ao modelo de Freundlich, o qual pode ser aplicado a sistemas não ideais, possibilidade de adsorção em multicamada, e pressupõe sólido com superfície heterogênea.
- Quanto ao atendimento às resoluções que tratam do lançamento de efluente têxtil na rede coletora de esgoto, alguns parâmetros se enquadraram (pH, nitrogênio amoniacal, DBO<sub>5</sub>, DQO, ferro, cobre, níquel, manganês, chumbo, zinco e cádmio) e outros não (fluoreto e sulfato). O que demonstra ainda a necessidade de pós-tratamento para a necessária adequação, como pode ser constatado pelo teste de fitotoxicidade, que indicou que o tratamento empregado foi capaz de reduzir a fitotoxicidade, porém não eliminou a toxicidade do efluente. Verificou-se também que houve aumento na biodegradabilidade do efluente, favorecendo um pós-tratamento biológico.
- Pôde-se confirmar que o tratamento foi eficiente mesmo após 6 ciclos de reúso do resíduo siderúrgico, e que a dessorção é possível, embora sejam necessários maiores aprofundamentos para sua otimização. Tais constatações permitem redução de custos relativos ao processo de tratamento e, ao mesmo tempo, diminuição da geração de rejeitos, que demandariam, por sua vez, disposição final ambientalmente adequada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **NBR 6457: Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização**. Rio de Janeiro, 2016.

AICHOOR, A. et al. Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103409, out. 2019.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, jul. 2020.

ALI, H. Biodegradation of Synthetic Dyes-A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 213, n. 1–4, p. 251–273, 30 nov. 2010.

ALKAN, M.; DEMIRBAŞ, Ö.; DOĞAN, M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, n. 3, p. 388–396, abr. 2007.

AMARAL, C. N. R. et al. Removal of basic violet 3 dye from aqueous media using a steel industry residue as solid phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4184–4193, dez. 2016.

AMIRI, A.; SABOUR, M. R. Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2528–2536, 2014.

AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C. R. Coagulation processes: destabilization, mixing and flocculation. In: AWWA (Ed.). **Water Quality and Treatment**. 4. ed. New York/USA: McGraw-Hill, Inc., 1990.

AMORIM, C. et al. Controlled reduction of steel waste to produce active iron phases for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 645–651, out. 2012.

AMORIM, C. C. DE. **Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes**. Tese (Doutorado em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ANDRADE, A. F. M. DE. **Avaliação do Potencial de Uso do Resíduo Lama Concentrada de Altos-fornos como Fonte de Zinco em Cultura de Arroz (Oryza sativa L.)**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

ANDRADE, L. N. et al. Efficient demulsification of wastewater by steel furnace dust with amphiphilic and surface charge properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 281–286, jul. 2015.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington, DC: APHA; AWWA; WEF, 2012.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil - Série P+L**. São Paulo: CETESB, SINDITÊXTIL, 2009.

BELO, S. R. S. **Avaliação de fitotoxicidade através de *Lepidium sativum* no âmbito de processos de compostagem**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2011.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BHATNAGAR, A. Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 93–102, jan. 2007.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 49–55, jan. 2005.

BLANCO, I. et al. Basic Oxygen Furnace steel slag aggregates for phosphorus treatment. Evaluation of its potential use as a substrate in constructed wetlands. **Water Research**, v. 89, p. 355–365, fev. 2016.

BONENFANT, D. et al. CO<sub>2</sub> Sequestration Potential of Steel Slags at Ambient Pressure and Temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 20, p. 7610–7616, 15 out. 2008.

BOŽIČ, M.; KOKOL, V. Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 299–309, 2008.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**, nº 053, de 18 de março 2005, pág. 58-63, 2005.

BRASIL. CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, nº 92, de 16 de maio 2011, pág. 89, 2011.

CAMPOS, O. S. **Tabelas e Figuras**. 938 Kb. Formato: Documento do Microsoft Word. Pen drive, 2020.

CAZANGA, M. et al. Adsorption isotherms of copper, lead, nickel, and zinc in two Chilean soils in single- and multi-component systems: sewage sludge impact on the adsorption isotherms of Diguillin soil. **Soil Research**, v. 46, n. 1, p. 53, 2008.

CEARÁ. (Estado). COEMA nº 2, de 02 de fevereiro de 2017. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, revoga as Portarias SEMACE nº 154, de 22 de julho de 2002 e nº 111, de 05 de abril de 2011, e altera a Portaria SEMACE nº 151, de 25 de novembro de 2002. **Diário Oficial do Estado do Ceará**, nº 37, de 21 de fevereiro de 2017, pág. 56, 2017.

- CELIS, F. et al. Identification of coexisting indigo species in an ancient green thread using direct plasmon-enhanced raman spectroscopy. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 65, n. 2, p. 4798–4803, jun. 2020.
- CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615, 2008.
- CHAKRABORTY, J. N. Waste-water problem in textile industry. In: **Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles**. Elsevier, 2010. p. 381–408.
- CHANG, Y.-C. et al. Effect of blast furnace dust on the degradation of chlorinated organic and endocrine disrupting compounds. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 4, p. 694–702, abr. 2013.
- CHATMAN, S.; ZARZYCKI, P.; ROSSO, K. M. Surface potentials of (001), (012), (113) hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) crystal faces in aqueous solution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 33, p. 13911, 2013.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.
- COSTA, R. J. DA. **Estudo da adsorção de álcoois e gás de síntese em óxido de magnésio, óxido de zinco e zeólita H-ZSM-5**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2018.
- CSN. **Carboquímicos**. Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), 2017. Disponível em: [http://www.csn.com.br/conteudo\\_pti.asp?idioma=0&tipo=61021&conta=45](http://www.csn.com.br/conteudo_pti.asp?idioma=0&tipo=61021&conta=45). Acesso em: 29 jun. 2020.
- CSP. **Processo de produção do aço**. Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP), 2016. Disponível em: <https://www.cspecem.com/pt-br/sobre-a-csp/processo-de-producao-do-aco/>. Acesso em: 28 jun. 2020.
- CUSHMAN, J. C. Osmoregulation in Plants: Implications for Agriculture. **American Zoologist**, v. 41, n. 4, p. 758–769, 1 ago. 2001.
- DADA, A. . et al. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.
- DELLE SITE, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187–439, jan. 2001.
- FAN, Y.-H. et al. An enhanced adsorption of organic dyes onto NH<sub>2</sub> functionalization titanium-based metal-organic frameworks and the mechanism investigation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 263, p. 120–127, jun. 2018.
- FATOMBI, J. K. et al. Characterization and application of alkali-soluble polysaccharide of Carica papaya seeds for removal of indigo carmine and Congo red dyes from single and binary solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103343, out. 2019.

FERNÁNDEZ PEREIRA, C. et al. Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1185–1193, jul. 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 54–60, nov. 2009.

FRANÇA, A. L. F. **Minimização do consumo de água e da geração de efluentes líquidos em siderurgia**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, mar. 2011.

FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; CARVALHO, T. E. M. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite. **Journal of Atomic and Molecular Sciences**, v. 2, n. 4, p. 305–316, jun. 2011.

GENC, A.; OGUZ, A. Sorption of acid dyes from aqueous solution by using non-ground ash and slag. **Desalination**, v. 264, n. 1–2, p. 78–83, dez. 2010.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, jun. 1974.

GILPAVAS, E.; CORREA-SANCHEZ, S. Assessment of the optimized treatment of indigo-polluted industrial textile wastewater by a sequential electrocoagulation-activated carbon adsorption process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101306, ago. 2020.

GISI, S. DE et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, set. 2016.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. São Paulo: Edição do autor, 1980.

GONZALEZ-OLMOS, R. et al. Use of by-products from integrated steel plants as catalysts for the removal of trichloroethylene from groundwater. **Chemosphere**, v. 213, p. 164–171, dez. 2018.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, maio 2011.

GROSU, Y. et al. Natural and by-product materials for thermocline-based thermal energy storage system at CSP plant: Structural and thermophysical properties. **Applied Thermal Engineering**, v. 136, p. 185–193, maio 2018.

GUPTA, V. . et al. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 265, n. 2, p. 257–264, set. 2003.

GUPTA, V. K. et al. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, n. 2, p. 556–563, jul.

2006.

HANNA, R. A. et al. Solid State  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{Al}$  NMR and FTIR Study of Cement Pastes Containing Industrial Wastes and Organics. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p. 1435–1444, 1995.

HARDIN, I. R. Chemical treatment of textile dye effluent. In: **Environmental Aspects of Textile Dyeing**. Elsevier, 2007. p. 191–211.

HENDAOU, K. et al. Real indigo dyeing effluent decontamination using continuous electrocoagulation cell: Study and optimization using Response Surface Methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p. 578–589, maio 2018.

HERNÁNDEZ, M. A. Evaluación de Mesoporos y Caracterización de Arcillas del Estado de Puebla, México. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v. 4, n. 19, p. 183–190, 2003.

HEVIRA, L. et al. Biosorption of indigo carmine from aqueous solution by Terminalia Catappa shell. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104290, out. 2020.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, nov. 2016.

HU, G.-J. et al. An ecological floating-bed made from dredged lake sludge for purification of eutrophic water. **Ecological Engineering**, v. 36, n. 10, p. 1448–1458, out. 2010.

HU, H.; XU, K. Physicochemical technologies for HRP and risk control. In: **High-Risk Pollutants in Wastewater**. Elsevier, 2020. p. 169–207.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de sustentabilidade 2012**. IAB: Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: [http://www.acobrasil.org.br/site2015/downloads/relatorio\\_sustentabilidade\\_2012.pdf](http://www.acobrasil.org.br/site2015/downloads/relatorio_sustentabilidade_2012.pdf). Acesso em: 28 jun. 2020.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de sustentabilidade 2018**. IAB: Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/Aco-Brasil-Completo.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2021.

IRVINE, I. **Spartan'18 Wavefunction CA**, 2019.

ISLAM, M.; PATEL, R. Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1–3, p. 68–77, maio 2011.

ITO, K. Steelmaking Slag for Fertilizer Usage. **Nippon steel & sumitomo metal technical report**, n. 109, 2015.

JAIN, A. . et al. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 101, n. 1, p. 31–42, jul. 2003a.

JAIN, A. K. et al. A Comparative Study of Adsorbents Prepared from Industrial Wastes for

Removal of Dyes. **Separation Science and Technology**, v. 38, n. 2, p. 463–481, 3 jan. 2003b.

JANG, S.-H.; JEN, A. K.-Y. Structured Organic Non-Linear Optics. In: **Comprehensive Nanoscience and Technology**. Elsevier, 2011. p. 143–187.

JÚNIOR, A. DA S. M. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, out. 2013.

KRULL, R.; DÖPKENS, E. Recycling of dyehouse effluents by biological and chemical treatment. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 311–317, 1 fev. 2004.

LATEGAN, V.; GRUBB, D. BOF Slag leachate as Wine Grape Irrigation Water. **University of Stellenbosch, Johannesburg, South Africa**, 2018.

LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, n. 2, p. 275–290, jul. 2019.

LI, H. et al. Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent. **Waste Management**, v. 30, n. 11, p. 2122–2129, 2010.

LIAO, H.; WANG, Z. Adsorption removal of amaranth by nanoparticles-composed Cu<sub>2</sub>O microspheres. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 769, p. 1088–1095, nov. 2018.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, fev. 2007.

LIU, X. et al. Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles functionalized activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, p. 397–407, jul. 2019.

LÓPEZ-DELGADO, A.; PÉREZ, C.; LÓPEZ, F. A. Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 989–996, abr. 1998.

LUUKKONEN, T. et al. Simultaneous removal of Ni(II), As(III), and Sb(III) from spiked mine effluent with metakaolin and blast-furnace-slag geopolymers. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 579–588, jan. 2016.

MALINA, J.; A. RAĐENović. Kinetic Aspects of Methylene Blue Adsorption on Blast Furnace Sludge. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal**, v. 28, n. 4, p. 491–498, 5 jan. 2015.

MENEZES, A. J. D. DE. **Adsorção competitiva de ferro, cobre, zinco e manganês em pó de coco, vermiculita e latossolo**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

- METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. Tradução de Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5. ed, Nova Iorque: McGraw-Hill; Porto Alegre: AMGH. Nova Iorque: McGraw-Hill; Porto Alegre: AMGH, 2016.
- MISHRA, P. C.; PATEL, R. K. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 319–325, 30 ago. 2009.
- MOORE, S. B.; AUSLEY, L. W. Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 6, p. 585–601, ago. 2004.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 4. ed. John Wiley & Sons, 2016.
- NAIDU, T. S.; SHERIDAN, C. M.; VAN DYK, L. D. Basic oxygen furnace slag: Review of current and potential uses. **Minerals Engineering**, v. 149, p. 106234, abr. 2020.
- NANSHENG, D.; TAO, F.; SHIZHONG, T. Photodegradation of dyes in aqueous solutions containing Fe(II)-hydroxy complex I. Photodegradation kinetics. **Chemosphere**, v. 33, n. 3, p. 547–557, ago. 1996.
- NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.
- NAVARRO, C.; DÍAZ, M.; VILLA-GARCÍA, M. A. Physico-Chemical Characterization of Steel Slag. Study of its Behavior under Simulated Environmental Conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 14, p. 5383–5388, 15 jul. 2010.
- NIEWEGLOWSKI, A. M. A. **Indicadores de qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Rio Toledo**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- OBOT, I. B.; MACDONALD, D. D.; GASEM, Z. M. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. **Corrosion Science**, v. 99, p. 1–30, out. 2015.
- OLIVEIRA, G. A. R. DE et al. A test battery for assessing the ecotoxic effects of textile dyes. **Chemico-Biological Interactions**, v. 291, p. 171–179, ago. 2018.
- OLIVEIRA, F. R.; SILVEIRA, C. S.; ASSIS, P. S. Análise da Lama de Alto-Forno como Insumo em Siderúrgicas e Cerâmicas. v. 1, p. 21–25, 2017.
- OTERO, M. et al. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. **Dyes and Pigments**, v. 57, n. 1, p. 55–65, abr. 2003.
- PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, 2013.
- PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 766–772, out. 2005.

- PASHAI GATABI, M.; MILANI MOGHADDAM, H.; GHORBANI, M. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 117–125, abr. 2016.
- PEDUTO, T. A. G.; JESUS, T. A. DE; KOHATSU, M. Y. Sensibilidade de diferentes sementes em ensaio de fitotoxicidade. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 4, n. 2, p. 200, 30 set. 2019.
- PEREIRA, A. P. DOS S.; RAMOS, F. J. H. T. V.; SILVA, M. H. P. DA. Caracterização estrutural de geopolímeros sustentáveis de escória de aciaria LD e escória de aciaria LF com KOH. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 3, 2020.
- PESSÔA, L. F. **Remoção de corantes têxteis via adsorção em nanotubos de carbono de paredes múltiplas comerciais e quimicamente modificados**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- PINTO, H. P. F. **Três estratégias para análise quantitativa ou qualitativa por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- PISTOCCHI, C. et al. Exchangeable Sodium Percentage decrease in saline sodic soil after Basic Oxygen Furnace Slag application in a lysimeter trial. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 896–906, dez. 2017.
- PIZATO, E. et al. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1027–1035, 20 abr. 2017.
- POORESMAEIL, M.; NAMAZI, H. Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments. In: **Hydrogels Based on Natural Polymers**. Elsevier, 2020. p. 411–455.
- POSTAI, D. L. et al. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 2, p. 1713–1723, jun. 2016.
- PRIAC, A.; BADOT, P.-M.; CRINI, G. Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: Focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus Biologies**, v. 340, n. 3, p. 188–194, mar. 2017.
- PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 834–842, maio 2008.
- PUNZI, M. et al. Combined anaerobic–ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 292, p. 52–60, jul. 2015.
- RAMAKRISHNA, K. R.; VIRARAGHAVAN, T. Use of slag for dye removal. **Waste Management**, v. 17, n. 8, p. 483–488, 1998.
- RAMIREZ-PEREDA, B. et al. Effective Electro-Fenton Treatment for a Real Textile Effluent:

A Case Study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101434, out. 2020.

RATHER, L. J. et al. Advances in the sustainable technologies for water conservation in textile industries. In: **Water in Textiles and Fashion**. Elsevier, 2019. p. 175–194.

REDDY, K. R. et al. CO<sub>2</sub> sequestration using BOF slag: application in landfill cover. In: **Protection and restoration of the environment XIV**, p. 392–401, 2018.

REICHENBERG, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 3, p. 589–597, fev. 1953.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit Operations and Process in Environmental Engineering**. 2. ed. Boston: PWS Publishing, 1996.

RIOJA, J. DEL C. C. **Uso do resíduo siderúrgico na adsorção e peroxidação catalítica de surfactante aniônico**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4311–4340, out. 2011.

ROCHA, O. R. S. DA et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369–1374, 2012.

RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization and Economic Analysis of Textile Wastewater Treatment by Photo-Fenton Process under Artificial and Simulated Solar Radiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 37, p. 13313–13324, 18 set. 2013.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

ROY CHOUDHURY, A. K. Finishing of denim fabrics. In: **Principles of Textile Finishing**. Elsevier, 2017. p. 383–415.

RUNTTI, H. et al. Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 317, p. 373–384, nov. 2016.

SAHU, O.; SINGH, N. Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. In: **The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology**. Elsevier, 2019. p. 367–416.

SAMANTA, K. K. et al. Water consumption in textile processing and sustainable approaches for its conservation. In: **Water in Textiles and Fashion**. Elsevier, 2019. p. 41–59.

SAMSAMI, S. et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, maio 2020.

SANTOS, A. L. **Inventário dos rejeitos, efluentes e sub-produtos das indústrias siderúrgicas integradas na fabricação de aço líquido**. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SANTOS, D. H. S. et al. Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 153, p. 107940, jul. 2020.

SANTOS, B. A. DOS. **Compósito de zeólita a magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SANTOS, S. V. DOS. **Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SANTOS, S. V. DOS et al. Steel wastes as versatile materials for treatment of biorefractory wastewaters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 882–893, 9 jan. 2015.

SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). **Plano de Redução de Emissões de Fontes Estacionárias (PREFE): Guia de Melhor Tecnologia Prática Disponível**. São Paulo, 2014. cap. 7. 35 p. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/plano-de-reducao-de-emissao-de-fontes-estacionarias-prefe/guia-de-melhor-tecnologia-pratica-disponivel/>. Acesso em: 29 jun. 2020.

SATHISHKUMAR, K.; ALSALHI, M. S.; SANGANYADO, E. Journal of Photochemistry & Photobiology , B : Biology Sequential electrochemical oxidation and bio-treatment of the azo dye congo red and textile effluent. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 200, n. October, p. 111655, 2019.

SENTHIL KUMAR, P. et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, n. 1–2, p. 52–60, out. 2010.

SENTHIL KUMAR, P.; GRACE PAVITHRA, K. Water and Textiles. In: **Water in Textiles and Fashion**. Elsevier, 2019. p. 21–40.

SHAO, Y. et al. Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package. **Molecular Physics**, v. 113, n. 2, p. 184–215, 17 jan. 2015.

SIEDLECKA, E. Comprehensive use of products generated during acid leaching of basic oxygen furnace sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 264, p. 121543, ago. 2020.

SILVA, J. N. S. **Siderurgia**. Belém, Santa Maria: IFPA, UFSM, 2011.

SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. DE. **Manual de análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias**. Campina Grande: O Autor, 2001.

- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SONG, Z. et al. Reinforce of hydrotalcite-like loaded TiO<sub>2</sub> composite material prepared by Ti-bearing blast furnace slag for photo-degradation of tetracycline. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101399, ago. 2020.
- SOUSA, M. M. et al. A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 7, n. 11, p. 1353, 2008.
- SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Microrganismos a serviço da descontaminação ambiental. **Química Têxtil**, n. 100, p. 50–58, 2010.
- SOUZA JÚNIOR, D. S. DE. **Estudo do comportamento de escórias de alto-forno a carvão vegetal produzidas a partir de ativação à quente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- STARLING, M. C. V. M. **Aplicação de foto-Fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- STUMM, W. **Chemistry of the Solid-Water Interface**. New York: Wiley-Interscience, 1992.
- SU, Z. et al. Acetone adsorption on activated carbons: Roles of functional groups and humidity. **Fluid Phase Equilibria**, v. 521, p. 112645, out. 2020.
- TAHA, G. M.; MOSAED, T. M. Blast Furnace Slag of a Ferrosilicon Firm in Aswan Governorate, Upper Egypt, as an Adsorbent for the Removal of Merocyanine Dye from Its Aqueous Solution. **Chemistry & Biodiversity**, v. 7, n. 4, p. 878–886, abr. 2010.
- TAKANO, Y.; HOUK, K. N. Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) for Aqueous Solvation Free Energies of Neutral and Ionic Organic Molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 1, n. 1, p. 70–77, 13 jan. 2005.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.
- TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. **Eletroquímica, Princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2005.
- TONG, K. S.; KASSIM, M. J.; AZRAA, A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 145–153, maio 2011.
- TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, set. 2017.
- TRUJILLO-REYES, J. et al. Removal of Indigo Blue in Aqueous Solution Using Fe/Cu Nanoparticles and C/Fe–Cu Nanoalloy Composites. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 207, n. 1–4, p. 307–317, 8 mar. 2010.

TSAI, T. T.; KAO, C. M. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 466–472, out. 2009.

UQAILI, M. A.; HARIJAN, K. (EDS.). **Energy, Environment and Sustainable Development**. Vienna: Springer Vienna, 2012.

VAZ, L. T. E.; FREITAS, P. A. DE M. Estudo qualitativo da adsorção do indigo blue (2,2'-bis(2,3-Diidro-3-oxoindolilideno) em resinas poliméricas. **Mauá**, 2013.

VERNON-PARRY, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. **III-Vs Review**, v. 13, n. 4, p. 40–44, jul. 2000.

VIDAL, C. B. **Desreguladores endócrinos presentes em matrizes ambientais: análise por SPE-HPLC e remoção com argila pilarizada**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

VIDAL, C. B. et al. Magnetite-Zeolite Nanocomposite Applied to Remediation of Polluted Aquatic Environments. In: **Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials**. p. 69–94.

VOLMAJER VALH, J. et al. Water in the Textile Industry. In: **Treatise on Water Science**. Elsevier, 2011. p. 685–706.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

WANG, S. et al. Influence of inorganic admixtures on the 11Å-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis. **Construction and Building Materials**, v. 60, p. 42–47, jun. 2014.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297, 2005.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, jul. 2014.

YASIPOURTEHRANI, S. et al. Investigation of thermal properties of blast furnace slag to improve process energy efficiency. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 137–145, abr. 2017.

YASIPOURTEHRANI, S.; STREZOV, V.; EVANS, T. Investigation of Phosphate Removal Capability of Blast Furnace Slag in Wastewater Treatment. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 7498, 16 dez. 2019.

YOON, Y. et al. Synthesis of magnetite/non-oxidative graphene composites and their application for arsenic removal. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 40–48, maio 2017.

YUE, Y. et al. Structural, dielectric and melting properties of aluminosilicate glasses based on blast furnace slag for printed circuit board applications. **Materials Letters**, v. 136, p. 356–

358, dez. 2014.

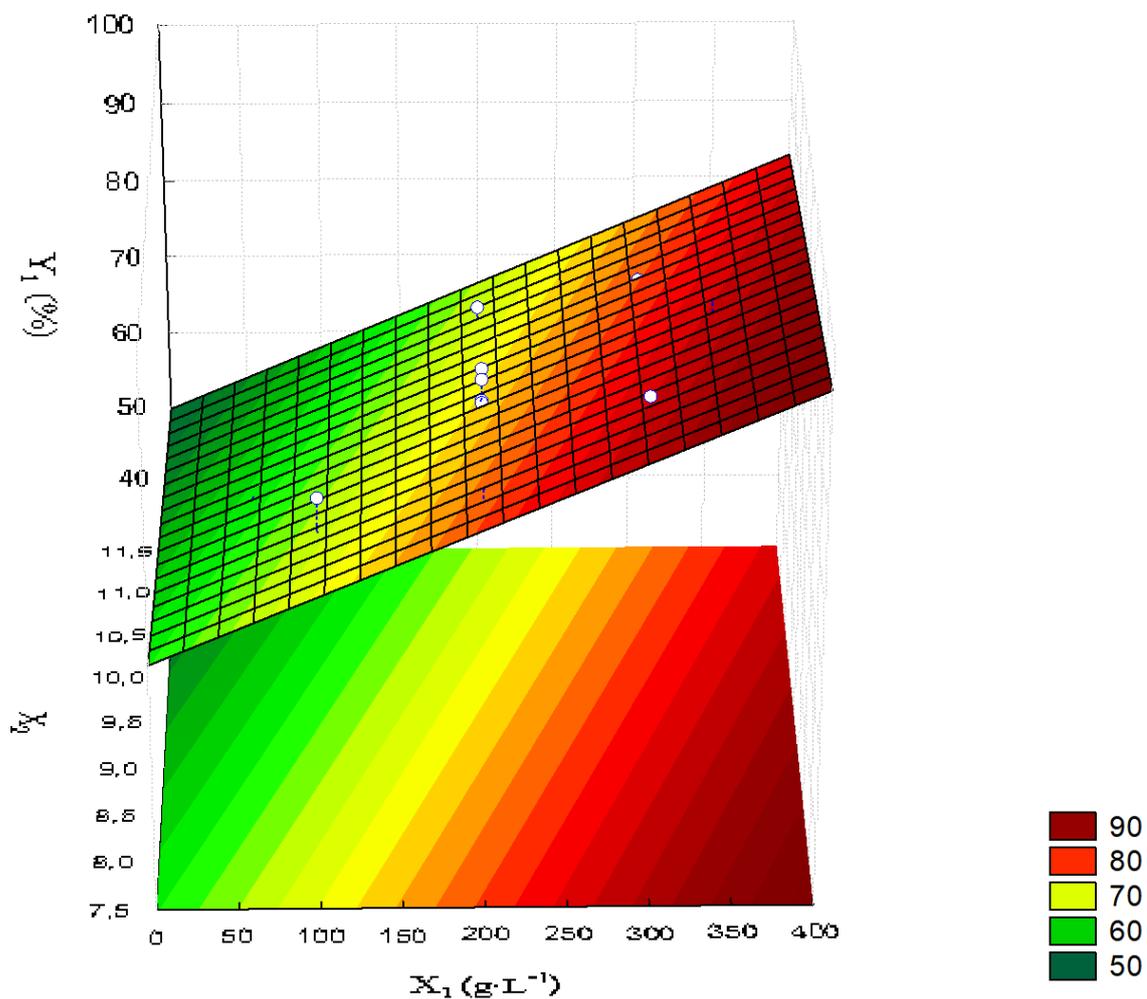
ZHANG, Y. J. et al. A facile and low-cost synthesis of granulated blast furnace slag-based cementitious material coupled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for treatment of dye wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138–139, p. 9–16, jul. 2013.

ZHOU, Y. et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 352–365, set. 2019.

ZUCCONI, F. et al. Evaluating toxicity of immature compost. v. 22, n. 4, p. 54–57, 1981.

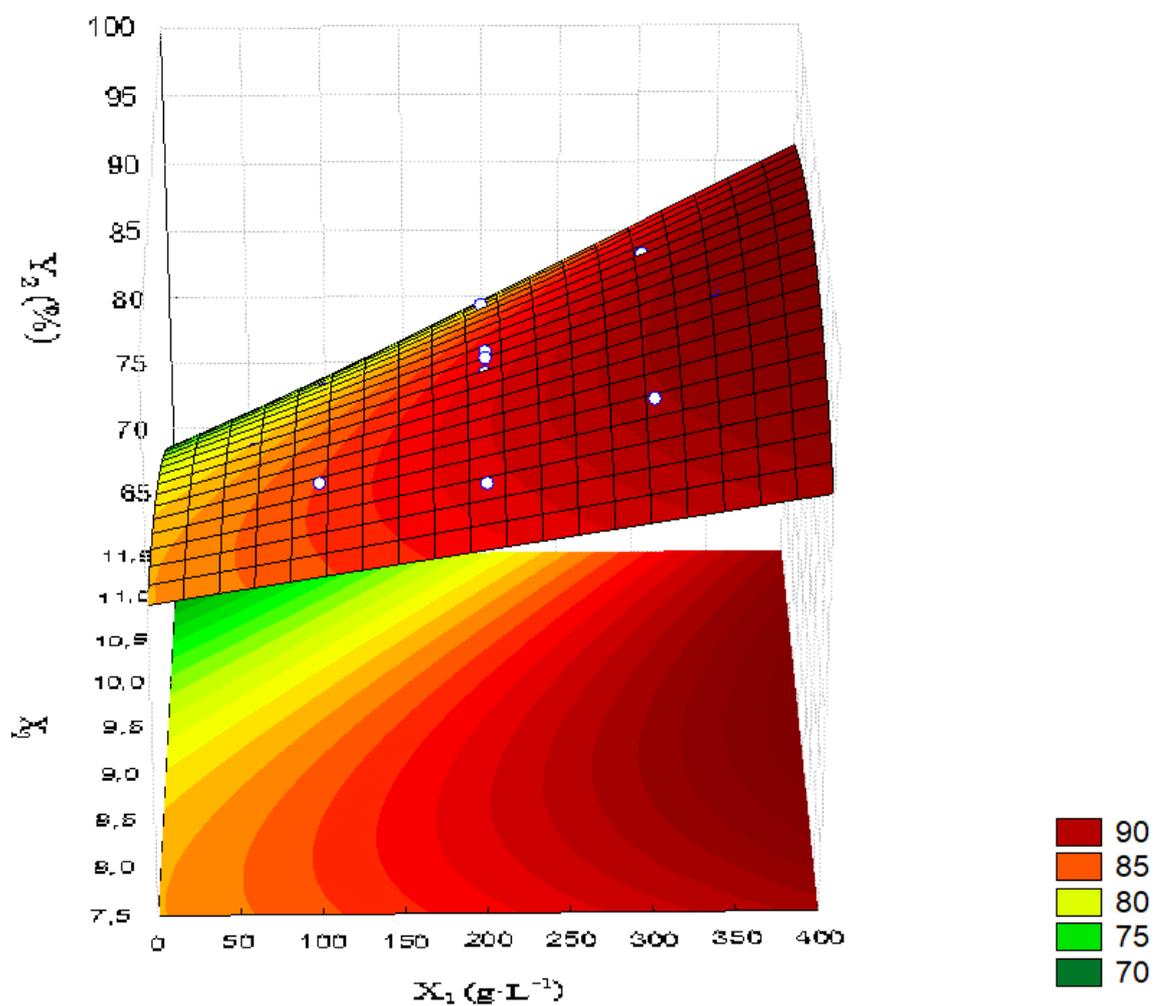
## APÊNDICE A – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DOS MODELOS DE OTIMIZAÇÃO

Figura A. 1 – Superfície de resposta da remoção de COT ( $Y_1$ ) em função da concentração de adsorvente ( $X_1$ ) e do pH ( $X_2$ )



Fonte: elaborada pela autora (2021).

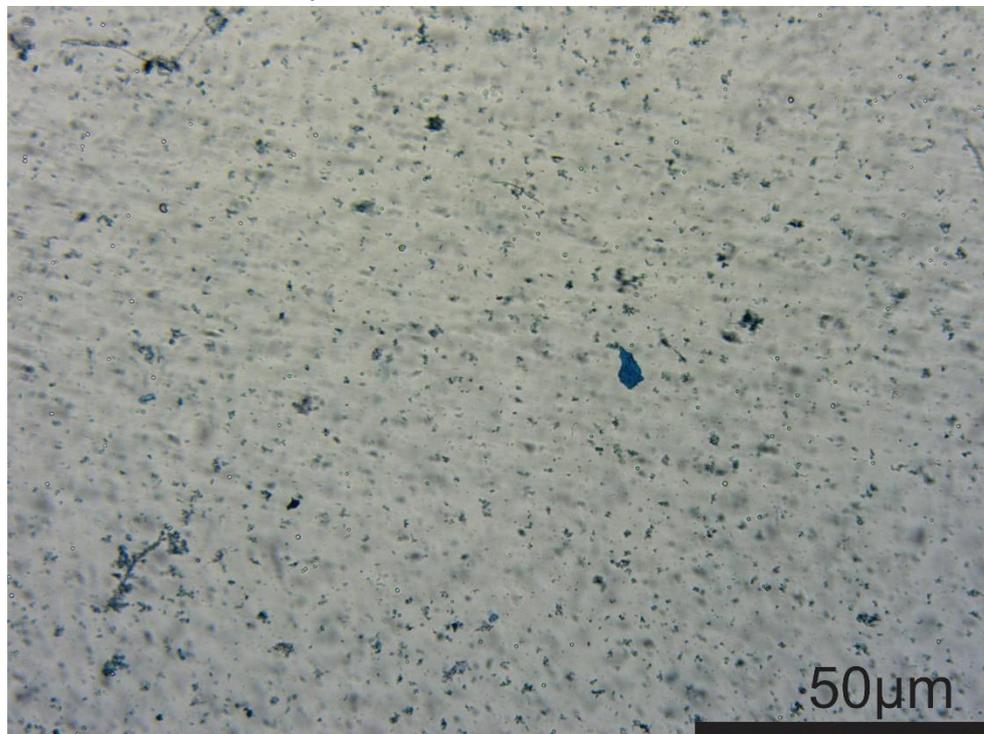
Figura A. 2 – Superfície de resposta da remoção de cor ( $Y_2$ ) em função da concentração de adsorvente ( $X_1$ ) e do pH ( $X_2$ )



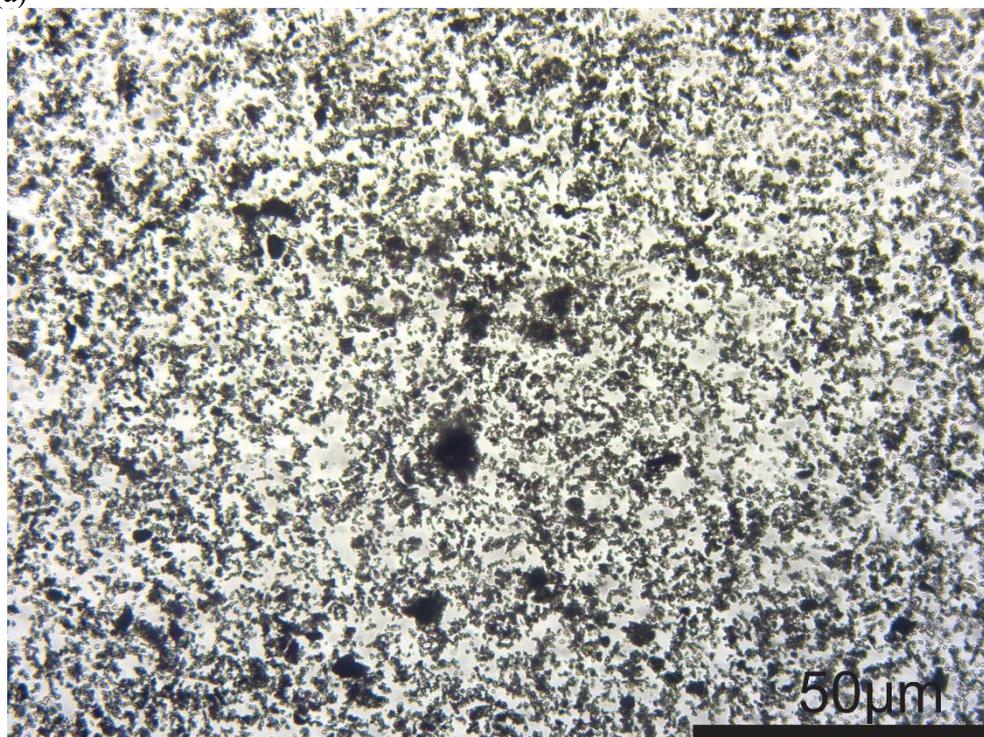
Fonte: elaborada pela autora (2021).

## APÊNDICE B – IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓTICA

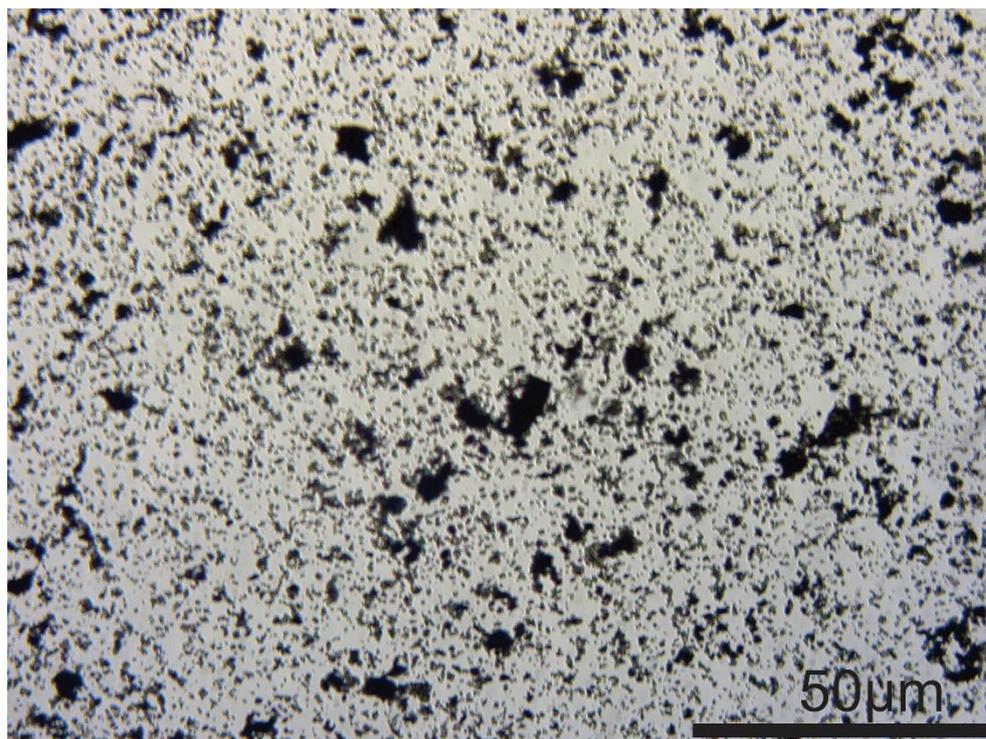
Figura B. 1 – Imagens de microscopia ótica do (a) efluente bruto, (b) pós-tratado e (c) branco, todas com aumento de 10x



(a)



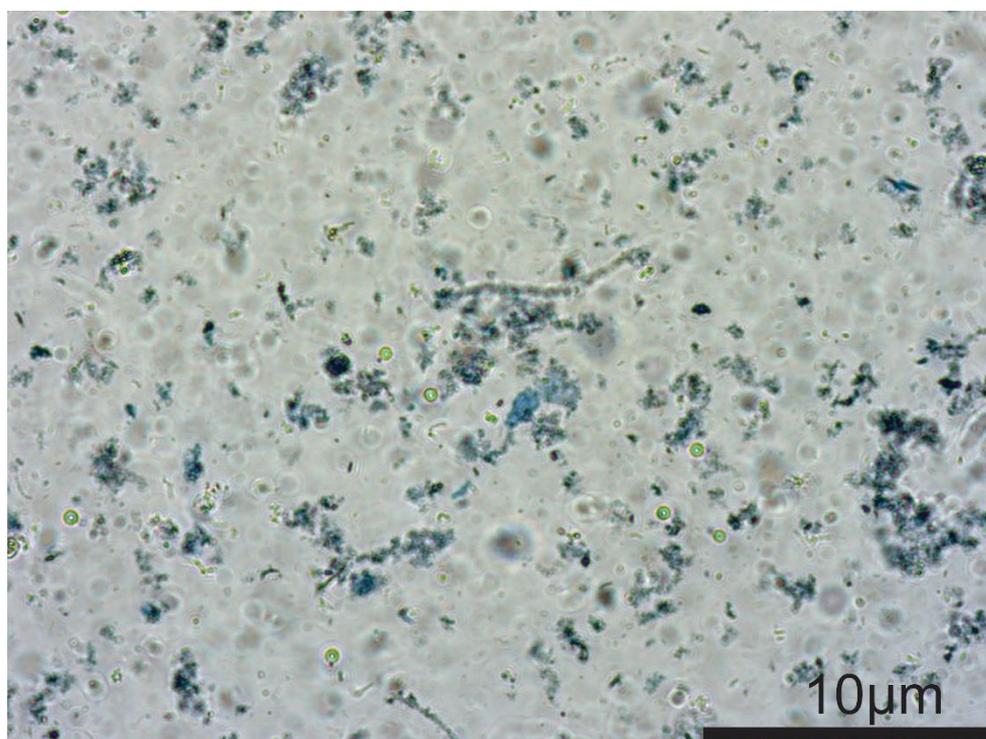
(b)



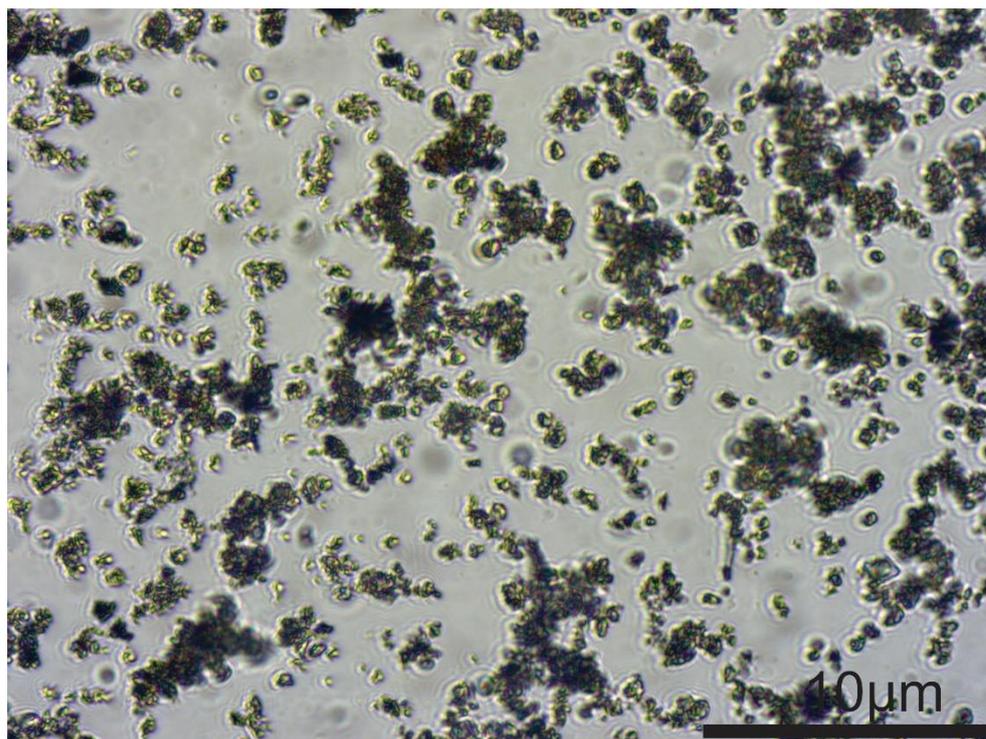
(c)

Fonte: elaborada pela autora (2021).

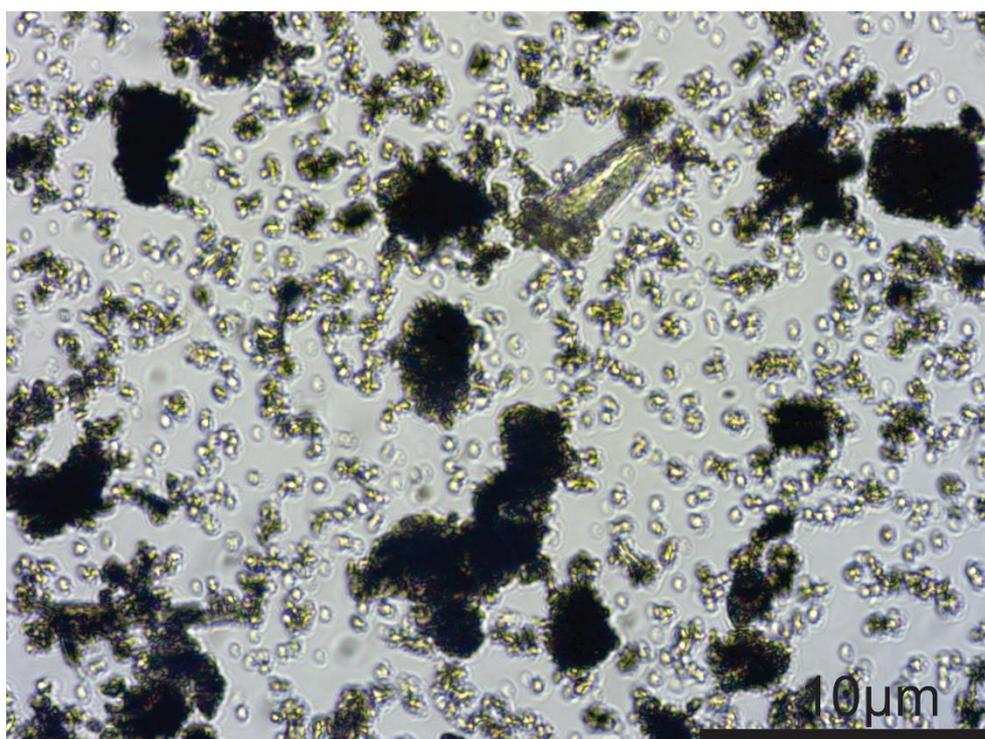
Figura B. 2 – Imagens de microscopia ótica do (a) efluente bruto, (b) pós-tratado e (c) branco, todas com aumento de 40x



(a)



(b)

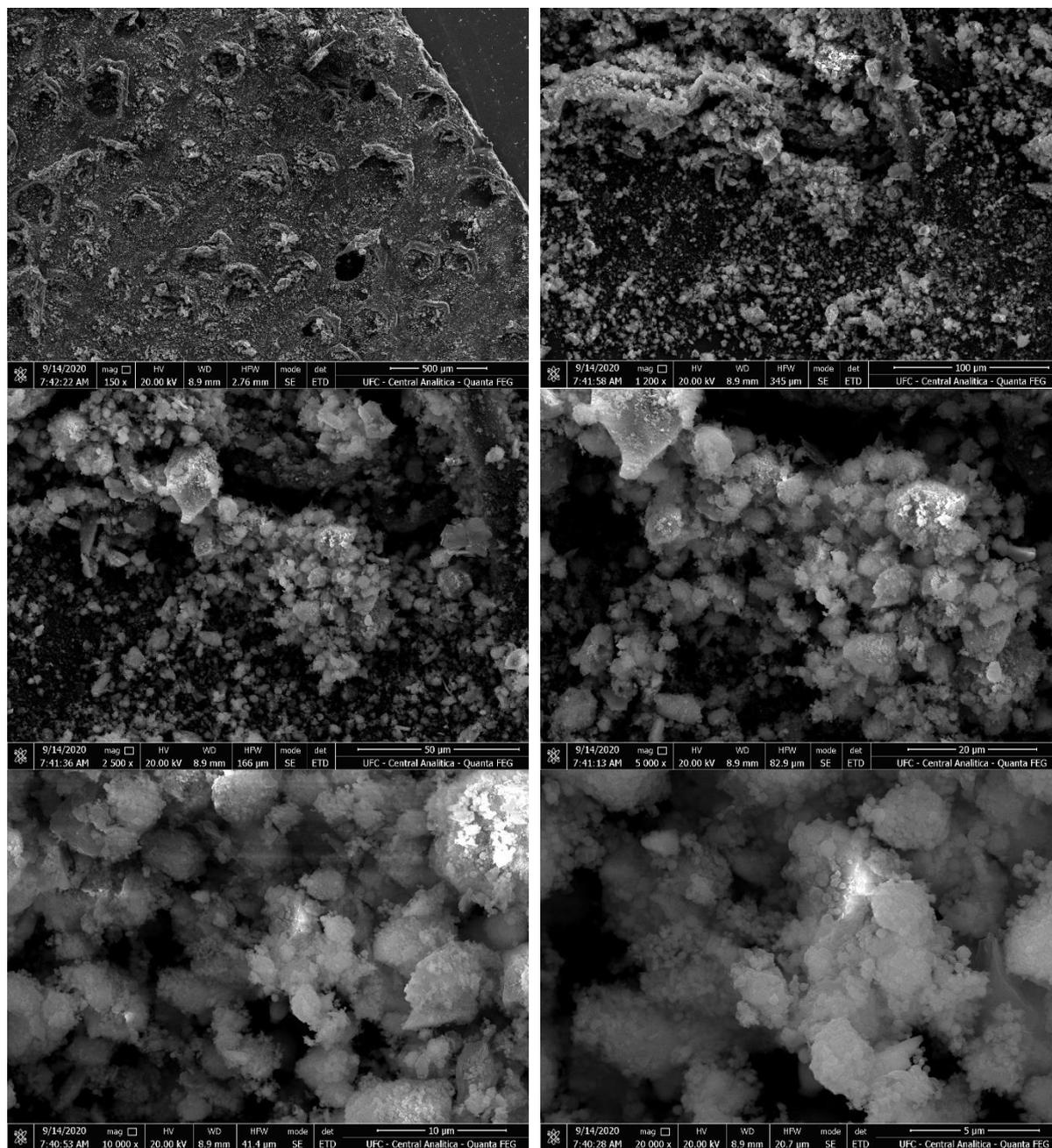


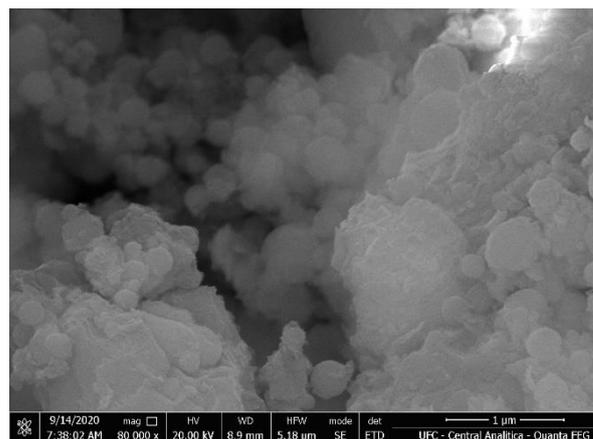
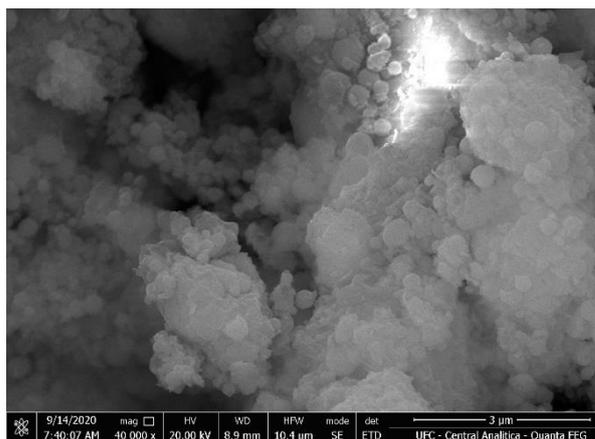
(c)

Fonte: elaborada pela autora (2021).

## APÊNDICE C – MICROGRAFIAS MEV DA LAF APÓS TRATAMENTO

Figura C. 1 – Micrografias MEV da amostra de LAF após tratamento. As magnitudes de aumento foram de 150x, 1.200x, 2.500x, 5.000x, 10.000x, 20.000x, 40.000x e 80.000x, conforme indicado nas imagens





Fonte: elaborada pela autora (2021).